Pflanzenschutz Berichte

Herausgegeben von der

Bundesanstalt für Pflanzenschutz Wien

Schriftleiter:
Dr. FERDINAND BERAN, Wien

XIII. Band, 1954, Heft 9/10

INHALT:

Paul Reckendorfer: Theorie und Praxis der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Pflanzenschäden. Mikrochemie der Verbrennungserscheinungen.

Referate

Im Selbstverlag der Bundesanstalt für Pflanzenschutz

Wien

COMMONWEALTH MYCOLOGICAL INSTITUTE
2 NOV 1954

SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

AEROSOLE

FARBTAFELN
BROSCHÜREN
FLUGBLÄTTER
DIAPOSITIVSERIEN

Benützet das Aufklärungsmaterial

der

BUNDESANSTALT FÜR PFLANZENSCHUTZ

WIEN, 2. BEZIRK, TRUNNERSTRASSE 5, TELEPHON R 42-5-36

PFLANZENSCHUTZBERICHTE

HERAUSGEGEBEN VON DER BUNDESANSTALT FÜR PFLANZENSCHUTZ
WIEN II., TRUNNERSTRASSE NR. 5

OFFIZIELLES PUBLIKATIONSORGAN DES ÖSTERREICHISCHEN PFLANZENSCHUTZDIENSTES

XIII. BAND | OKTOBER 1954 | HEFT 9/10

Aus dem chemischen Laboratorium der Bundesanstalt für Pflanzenschutz in Wien

Theorie und Praxis der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Pflanzenschäden

Mikrochemie der Verbrennungserscheinungen

Von

Paul Reckendorfer

Die Reduktionsenergie

Es scheint heute kaum mehr möglich, sich von der Auffassung distanzieren zu wollen, daß im Bereiche jener Erkenntnisse, wie sie uns durch die Phytopathologie als der sich mit den Pflanzenkrankheiten befassenden Wissenschaft vermittelt werden, dem Pflanzenschutz als angewandtem Teilgebiet dieses Wissenszweiges die überragende und derart einmalige Bedeutung einer Forschungsrichtung zukommt, die im Rahmen der Pflanzenhygiene für die Verhütung des Auftretens von Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschädlingen ebenso verantwortlich ist wie sie im gegebenen Falle auch deren Bekämpfung durchzuführen hat. Daraus läßt sich zwangsläufig die Schlußfolgerung ableiten, daß die pflanzenschutzlichen Maßnahmen sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch zu erfolgen haben. Die Infektionsprophylaxe z. B. will die Infektkette noch vor der Infektion des anfälligen Wirtes abreißen lassen, um die Pflanze derart vor der Ansteckung durch einen pilzlichen Parasiten zu schützen. Die Dispositionsprophylaxe wieder sucht die Abwehrbereitschaft des Wirtes zu fördern und bildet somit in der Gesamtdiktion ihrer Vorkehrungen bereits den Übergang zu jenen neueren Überlegungen, die letztlich als innertherapeutische Maßnahmen im Bereiche pflanzenschutzlicher Bestrebungen vielfach und erfolgversprechend Eingang gefunden haben. Die Therapie bemüht sich schließlich, den erkrankten Organismus entweder zu desinfizieren oder überhaupt seine Reaktionsnorm günstig zu beeinflussen. Bei all diesen Aktionen liegt das Schwergewicht vornehmlich im chemischen Sektor, zumal sie alle den chemischen Schutz der heranwachsenden Pflanze

zum Ziele haben. Es ist daher verständlich, daß der Ablauf derartiger pflanzenschutzlicher Maßnahmen in Anbetracht der relativen Enge des chemotherapeutischen Index, also jener Spanne, die zwischen der dosis curativa und der dosis toxica liegt, für den Lebenshaushalt der Pflanze ein großes Gefahrenmoment in sich trägt, zumal derselbe beispielsweise bei den pflanzlichen Infektionskrankheiten, wo doch hohe gegen niedere Pflanzen ankämpfen, zum Unterschied von jenen gegebenen Situationen, wo er den gesamten Bereich zwischen tierischem und pflanzlichem Leben ausschöpft, fast nahezu immer 1 sein wird.

So war es kaum zu verwundern, daß trotz des Siegeslaufes, den die nach modernsten Blickpunkten ausgerichtete chemotherapeutische Forschung in den letzten Jahren zu verzeichnen hatte, im Bereiche pflanzenschutzlicher Erwägungen die alte Problemstellung der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Pflanzenschäden uneingeschränkt erhalten blieb. Der Gedanke, wie etwa die toxische Wirkung von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf das pflanzliche Gewebe, in ihrer letzten Konsequenz schlechthin als Verbrennungserscheinung bezeichnet, in allen Feinheiten ihrer Entwicklung und ihres Ablaufes zellphysiologisch zu deuten wäre, wurde zwar immer wieder zur Diskussion gestellt, ohne daß für dieses in den Lebenshaushalt der pflanzlichen Zelle tief eingreifende Zustandsbild auch nur eine halbwegs überzeugende Erklärung hätte gegeben werden können.

In den letzten Jahren hatte ich vielfach Gelegenheit, die mikroanalytische Auswertung von Fluor-Rauchschäden durchzuführen und dabei die Wirkung des Fluorions als Zellgift im Modellversuch zu studieren und näher kennen zu lernen (Reckendorfer, 1952, 1953). Wie kommt nun eine Pflanzenschädigung, bzw. Verbrennung durch Fluoreinwirkung, gleichgültig, ob es sich um ein Rauchgas oder um einen Spritzbelag handelt, zustande?

Das auf die Pflanzensubstanz abgesetzte infiltrationsbereite einfache oder komplexe Fluorion gelangt mit der Luftkohlensäure, bzw. auf dem gleichen Wege wie diese durch die Spaltöffnungen in die inneren Interzellularräume und befindet sich infolge Umspülung der Zellen des Assimilationsgewebes in dauernder Permeationsbereitschaft. Es steht zu erwarten, daß es den wasserlöslichen Fluorverbindungen im Hinblick auf ihre Molekelgröße und unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der permeablen Zellulosemembran unschwer möglich sein wird, dem Mechanismus des Stoffwechsels zu folgen und unter Ausnützung des Konzentrationsgefälles zunächst einmal bis an die semipermeable äußere Hautschicht des Protoplasmas heranzukommen. Nach der Passage des Plasmodermas (Plasmalemmas) wird nun das diffusible Fluorion im Gefolge von Diffusionsströmen über das Protoplasma, die innere Plasmahautschicht (Tonoplast), bzw. über Vakuolenwände und Safträume, bzw. unter Benützung von Plasmasträngen von einer Hautschicht zur anderen und wieder durch die Zellulosemembran von Zelle zu Zelle wan-

dern, zumal ja nur gewisse Zellen den Vorzug genießen, direkt an die Leitungsbahnen anzuschließen, bzw. mit ihnen verbunden zu sein. Es ist nun klar, daß das Fluorion auf dieser Wanderung sowohl in den Bereich der Chromatophoren gelangt, als auch z. B. mit den im Zellsaft gelösten Flavonglucosiden in Berührung tritt. Die pflanzliche Zelle wird nun ihrerseits dem einströmenden Fluorion mit allen ihr verfügbaren Mitteln zu begegnen suchen, um auf dem Umweg über alle Möglichkeiten ihrer chemischen Abwehrbereitschaft eine Erlahmung ihrer für den Bereich ihres Zellverbandes lebenswichtigen Funktionen zu verhindern.

Zu den eindringlichsten Erscheinungen des Vegetationsausklanges gehört die Pracht der herbstlichen Verfärbung. Diese ungeheuer mannigfache Nuancierung der Farben, wie sie auch bei den Verbrennungserscheinungen vornehmlich an Laubblättern mit gleicher Auffälligkeit hervortritt, bewerkstelligt die Natur mit nur wenigen Gruppen von Farbstoffen: mit den im Zellsaft gelösten Pflanzenfarbstoffen der Flavonreihe, mit den an plasmatische Chromatophoren gebundenen Carotinoiden und den ebenfalls im Zellsaft gelösten sich von den Flavonen ableitenden Anthocyanen, zumal ja Anthocyanbildung nur dort möglich ist, wo die entsprechenden Vorstufen, die Flavone nämlich, bereits vorhanden sind. Bei der herbstlichen Verfärbung der Blätter handelt es sich meist um mehrere Farbstoffe entweder aus derselben Reihe oder um solche aus verschiedenen Stoffgruppen, die durch Mischung im Zellsaft, bzw. durch Verteilung in übereinanderliegenden Zellschichten die verschiedensten Farbenschattierungen abgeben. Zur Zeit des Herbstes also, im Ausklange der Vegetation, wo die Funktionsgröße des Chlorophyllapparates bereits im Abgleiten begriffen ist, wird seine Reduktionsenergie auf vorhandene Flavonkörper übertragen, die in der Folge dann zu Anthocyan reduziert werden (Noack, 1918, 1922). Die chemische und biochemische Stufenfolge dieser Reduktionsvorgänge — Flavonol-Flavon-Anthocyan — liefert im Verein mit durchgreifenden Veränderungen in der Wasserstoffionenkonzentration des Zellsaftes die nach außen hin manifeste Pracht der herbstlichen Verfärbung, die wir in allen Schattierungen ihres Farbenspieles auch bei den Verbrennungserscheinungen vornehmlich an Laubblättern wiederfinden.

Ich konnte schon seinerzeit darauf hinweisen (Reckendorfer, 1952), daß die intrazelluläre Eliminierung des bereits eingeschwemmten Fluorions am einfachsten durch Bildung von Calciumfluorid, eines schwerlöslichen und somit der Möglichkeit weiterer chemischer Umsetzungen zwangsläufig entzogenen Fluorsalzes, erfolgen kann. Wenn nun der Transpirationsstrom der pflanzlichen Zelle für Zwecke ihrer Abfangbereitschaft nur ganz ungenügende Mengen an Calciumionen zuführt, so bliebe den nichtblockierten Fluorionen nichts anderes übrig, als sich zunächst einmal mit den anderen noch in der Zelle vorhandenen

Kationen umzusetzen, bzw. zu verbinden. Das nächste Ion in der Reihenfolge Calcium, Magnesium, Eisen und Kalium, das ein dem Calciumfluorid ähnliches schwerlösliches Fluorsalz zu bilden imstande wäre, ist das Magnesium. Es kann nun mit Sicherheit erwartet werden, daß in dem Augenblick, wo das organisch komplexgebundene Magnesiumatom unter Bildung von Magnesiumfluorid aus dem die Photosynthese garantierenden magnesiumhaltigen Di-ester, dem Chlorophyll, eliminiert wird, die Wellenlängen des sichtbaren Bereiches mit ihrem natürlichen Maximum in Rot und Violett ebensowenig wie der fermentative Katalysator — falls er überhaupt noch vorhanden sein sollte und nicht etwa durch Ausscheidung seines aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls organisch komplexgebundenen Eisens als Eisenfluorid bereits abgebaut wurde — imstande sein werden, den photochemischen Primärvorgang einzuleiten, der in der Folge dann die Kohlensäureassimilation sicherstellt. Chlorophyll a und b werden derart zunächst in die magnesiumfreien olivbraun gefärbten Phäophytine — Phäophytin a und b — umgewandelt, die selbst wieder durch eine anschließende Änderung in der Wasserstoffionenkonzentration unter Abspaltung von Phytol in die Phäophorbide — Phäophorbid a und b — übergehen können. Die Chloroplasten sind solcherart unter dem Einfluß des eingeschwemmten nichtblockierten Fluorions ebenso einer umfassenden Umwandlung ausgesetzt wie alle übrigen organischen Elemente der Zellstruktur, ein Umstand, der letztlich in der Bildung ätherlöslicher organischer Fluorverbindungen aufscheint und auf Grund umfangreicher mikroanalytischer Untersuchungen erhärtet werden konnte (Reckendorfer, 1952). Wenn man schließlich noch in Erwägung zieht, daß der durch das eindringende Fluorion bedingte schleichende Zerfall des Chlorophyllkomplexes durch Umschaltung der vorerwähnten Reduktionsenergie auf die im Zellsaft gelösten Farbstoffe im Verein mit p_H-Änderungen deren vegetationsmäßig ausgeglichenes und in der Summenwirkung auf Grün eingestelltes Farbenspiel durchgehend und grundlegend verändern kann, dann wird man unschwer verstehen, daß sich das letztliche Zustandsbild einer Pflanzenschädigung, bzw. Verbrennung durch Fluoreinwirkung vornehmlich bei den Blättern in der Bildung von Korrosionen auswirken muß, die sich über alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes entwickeln.

Die Grignard-Synthese

Grignard (1901) ist die wichtige Beobachtung zu danken, daß die Monobrom- oder Monojodderivate der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe sich bei Gegenwart von absolutem Äther mit Magnesium verbinden, sodaß es beispielsweise zur Bildung von Alkyl- (CH_3MgJ, C_2H_5MgBr) oder Arylmagnesiumsalzen (C_6H_5MgBr) kommt. Der Äthyläther begünstigt die Bildung der Alkylmagnesiumsalze, zumal er mit

ihnen isolierbare Additionsprodukte (Oxoniumverbindungen) bildet. Es gelang aber auch, Alkylmagnesiumsalze ätherfrei darzustellen (Karrer, 1948). Die Grignardschen Verbindungen verfügen über eine äußerst mannigfaltige Reaktionsfähigkeit und sind derart für allerlei Synthesen zugänglich. So erhält man z. B. Kohlenwasserstoffe, indem man Wasser oder andere hydroxylhaltige Stoffe auf die Organomagnesiumverbindungen einwirken läßt:

$$CH_3 . \boxed{Mg . J + HO} . H = CH_4 + Mg\begin{matrix} J \\ OH \end{matrix}$$

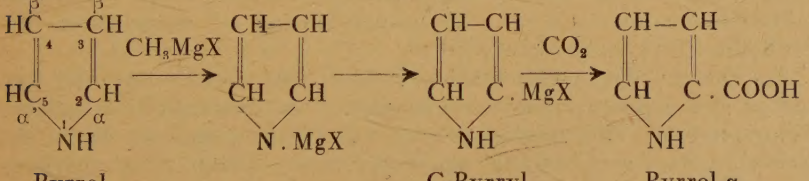
Mit Aldehyden vereinigen sie sich beispielsweise zu Doppelverbindungen, welche bei der Zerlegung mit Wasser sekundäre Alkohole liefern:

$$C_6H_5 . CHO + C_6H_5 . Mg . J = C_6H_5 . C\begin{matrix} H \\ O . Mg . J \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} H \\ O . \boxed{Mg . J + HO} \\ C_6H_5 \end{matrix} . H = Mg\begin{matrix} J \\ OH \end{matrix} + C_6H_5 . C\begin{matrix} H \\ OH \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

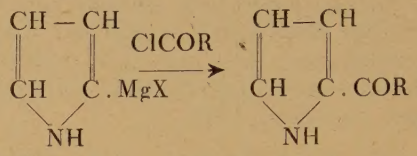
Auf diese und ähnliche Weise läßt sich eine wahre Flut synthetischer Möglichkeiten ableiten, zumal sich die Organomagnesiumverbindungen in letzter Linie immer so verhalten, als ob sie Kohlenwasserstoffe wären, in denen ein H-Atom besonders reaktionsfähig geworden wäre. Es ist daher kaum zu verwundern, daß Willstätter schon seinerzeit zur Ansicht neigte (Willstätter u. Stoll, 1913), daß der Anwesenheit von Magnesium im Chlorophyll eine große physiologische Bedeutung beizumessen sei, umsomehr, als die Synthesen nach dem Grignardschen Prinzip auch mit Substanzen erzielt werden konnten, in denen Magnesium mit Stickstoff verbunden war.

Eingehende Untersuchungen über Pyrrylmagnesiumverbindungen haben nämlich ergeben (Oddo, 1910), daß sich Alkylmagnesiumsalze mit Pyrrolen umsetzen, die am Stickstoff nicht alkyliert sind, sodaß es zur Bildung von C-Pyrrylmagnesiumsalzen kommt, die sich wie andere Grignardsche Verbindungen für vielerlei Synthesen eignen. So bildet z. B. Pyrrylmagnesiumsalz mit Kohlensäure Pyrrol-α-karbonsäure:



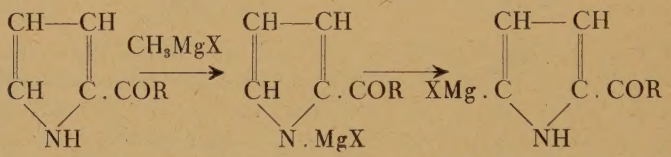
Pyrrol — C-Pyrryl-magnesium-salz — Pyrrol-α-karbonsäure

In analoger Weise erhält man bei Einwirkung von Säurechloriden auf C-Pyrrylmagnesiumsalz α-Alkyl-Pyrryl-Ketone:



C-Pyrryl-magnesium-salz — α-Alkyl-Pyrryl-Keton

Es ist nun interessant, zu beobachten, daß die Alkyl-Pyrryl-Ketone ihrerseits mit Grignardschen Verbindungen analog dem Pyrrol reagieren, sodaß beispielsweise der dem angewandten Alkyljodid entsprechende Kohlenwasserstoff eliminiert wird und die dabei entstehende neue Organomagnesiumverbindung außer dem bereits in α-Stellung befindlichen Säurerest über eine intermediäre N-Bindung hinweg den MgX-Rest letztlich in α'-Stellung aufnimmt:



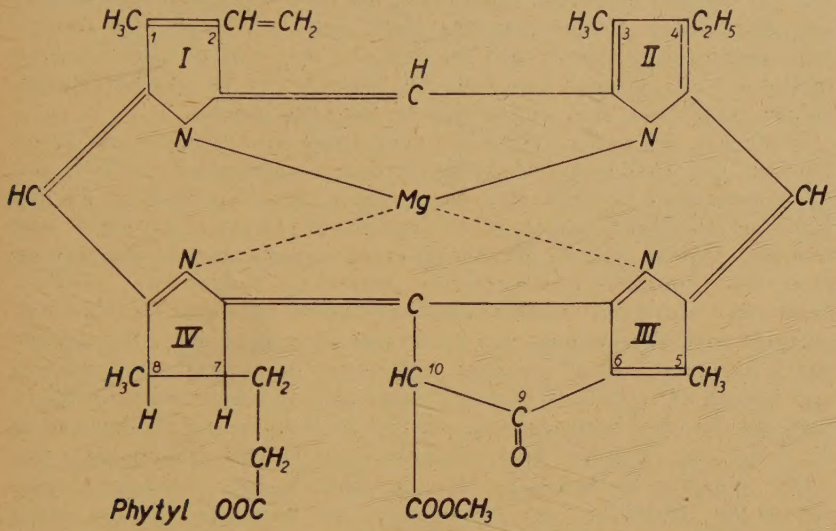
α-Alkyl-Pyrryl-Keton — α'-Organomagnesium-verbindung

Dieses neue α'-Organomagnesiumsalz ist im Sinne der den Grignardschen Verbindungen eigenen Reaktionsfähigkeit zu weiteren Umsetzungen befähigt. Auffallend und im Blickfelde physiologischer Erwägungen interessant ist bei diesen Pyrrolabkömmlingen die Annahme, daß sich vor der Bildung der α-, bzw. α'-Verbindung ein intermediäres N-Derivat bildet, bei dem der MgX-Rest vorübergehend direkt am Stickstoff angelagert ist.

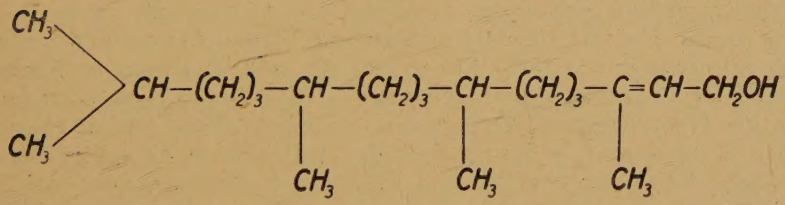
Pyrrol, das Stickstoffisologe des Furans und Thiophens, ist als Grundkörper einer großen Verbindungsklasse, zu der wichtige Naturprodukte zählen, auch ein Bestandteil von Chlorophyll a und b, als deren charakteristisches Merkmal ein Dihydroporphinring mit eingebautem isozyklischen Ring angesehen wird.

Das Schema des nachstehenden Formelbildes (Karrer, 1948) entspricht der Konfiguration von Chlorophyll a. Chlorophyll b ist dem Chlorophyll a völlig analog gebaut, nur befindet sich an Stelle der Methylgruppe in 3-Stellung ein Formylrest (-CHO). Das charakteristische Merkmal von Chlorophyll a und b ist demnach ein Dihydroporphinring mit eingebautem isozyklischen Ring. Vorsichtige Säure-

behandlung führt unter Eliminierung des Magnesiums zum Phäophytin (Phäophytin a und b), während es bei energischer Säureeinwirkung zur Abspaltung von Phytol kommt, wobei die Phäophorbide (Phäophorbid a und b) entstehen.



Chlorophyll a



Phytol

Es ist bereits erwähnt worden, daß Willstätter (1913) der Anwesenheit von Magnesium im Chlorophyll eine große physiologische Bedeutung beimißt, indem er diesem in Analogie mit den Grignardschen Verbindungen die Rolle eines synthetisierenden Faktors im Assimilationsprozeß zuschreibt. Im Hinblicke auf die bereits abgehandelten Erkenntnisse und unter Berücksichtigung der angenommenermaßen möglichen N-Derivate, bei denen der MgX-Rest direkt am Stickstoff

angelagert erscheint, neige ich zur Ansicht, daß die in den vorbesprochenen Umsetzungen aufscheinende intermediäre N-MgX-Verbindung in der Ringanordnung des Chlorophyllkomplexes als maskierte Norm einer Organomagnesiumverbindung aufzufassen ist, in deren zentralem Aufbau die komplexchemische Einordnung des mit Haupt- und Nebenvalenzen gebundenen Magnesiumatoms nicht nur im Ablaufe des Assimilationsprozesses, sondern auch im Bereiche der synthetischen Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle im Sinne Grignardscher Umsetzungen zweifellos eine entscheidende Stellung innehat.

Seitdem v. Baeyer (1870) in seiner berühmten Theorie als erstes Produkt der Kohlensäureassimilation den Formaldehyd (HCHO) annahm, war man bestrebt, den Mechanismus der CO_2-Bindung an den Chlorophyllkomplex näher zu erforschen. Willstätter (1918) war nun der Ansicht, daß die im Assimilationsverlaufe an das Magnesiumatom des Chlorophylls intermediär gebundene Kohlensäure (Verbindung von Chlorophyll mit Kohlensäure) vorerst zu einem Peroxyd umgelagert wird (Verbindung von Formaldehydperoxyd mit Chlorophyll), welch letzteres dann im weiteren Abbaue in Chlorophyll, Formaldehyd und Sauerstoff zerfällt. In diesem Zusammenhang scheint auch im Blickfelde der Energieübertragung ebenso wie im Rahmen der Photosynthese die Rolle des Chlorophylls als Sensibilisator vollauf verständlich.

Der zentrale Mechanismus, der im Ablaufe des Assimilationsvorganges die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd und somit zwangsläufig auch die Aldolkondensation sichergestellt, scheint im Magnesiumatom des Chlorophyllkomplexes in der gleichen Weise verankert zu sein wie die unfaßbar hohe synthetische Kunst der pflanzlichen Zelle von der angenommenermaßen maskierten Norm einer Organomagnesiumverbindung, ebendemselben Chlorophyll, ihren Ausgang nimmt. Und die zellulare synthetische Vielfalt bewegt sich wahrhaft auf erstaunlicher Höhe. Davon gibt der große Reichtum an Naturstoffen als Charakteristikum pflanzlicher Organismen ebenso Zeugnis wie die Einordnung all dieser zellphysiologisch abgestimmten chemischen Verbindungen in das Spielfeld des Stoffwechsels die schier unermeßliche Weite der synthetischen Fähigkeiten offenbart, über welche die Pflanzenzelle verfügt. Alle chemischen Aufbau- und Abbauprozesse, die in der pflanzlichen Zelle vor sich gehen, werden von spezifischen organischen Stoffen, die als Fermente katalytisch wirken, gesteuert. Einen nicht minder entscheidenden Einfluß auf den Lebenshaushalt der Zelle haben die Vitamine und Phytohormone, die in niedrigsten Konzentrationen wirksam sind. Vor allem sind es die wachstumsregulierenden Hormone, die als Wuchsstoffe gegenwärtig modernste Gebiete pflanzenphysiologischer Forschung beherrschen. Wenn man nun annimmt, daß diese zellulären Wirkstoffsynthesen im Rahmen und Ablaufe der von der Kohlensäureassimilation abhängigen synthetischen Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle vor sich gehen und sich dazu noch dieses

ganze zellphysiologische Geschehen im Sinne der Willstätterschen Theorie nur im innigen Kontakt mit der maskierten Norm einer Organomagnesiumverbindung, dem Chlorophyll, zustandegekommen denkt, dann wird man unschwer verstehen, daß bei einem durch Ausfall des Magnesiums bedingten schleichenden Zerfall des Chlorophyllkomplexes durch Umschaltung der Reduktionsenergie auf die im Zellsaft gelösten Farbstoffe im Verein mit pH-Änderungen deren vegetationsmäßig ausgeglichenes und in der Summenwirkung auf leuchtendes Grün eingestelltes Farbenspiel durchgehend und grundlegend verändert wird, sodaß das letztliche Zustandsbild einer Pflanzenschädigung, bzw. Verbrennung beispielsweise durch Fluoreinwirkung vornehmlich bei den Blättern sich in der Bildung von Korrosionen auswirken muß, die sich über alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes entwickeln.

Das Gift in der Zelle

Für das Zustandekommen einer Verbrennungserscheinung müssen zwei grundsätzliche Voraussetzungen gegeben sein: Die Anwesenheit eines Zellgiftes und die Eintrittspforte, die eben diesem Zellgift den Einschwemmungsweg zu den Zellen, bzw. Geweben als Zellverbänden und schließlich zu den Leitungsbahnen freigibt. Als Eintrittspforte kommen einerseits kutikuläre Läsionen in Frage, die im Blickfelde einer teilweisen Verseifung der der Epidermis aufgelagerten Wachsschichte als rein chemische Auflockerungen des Gefüges der Kutikula zu betrachten und derart mechanisch erfolgten Gewebeschädigungen gleichzusetzen sind, anderseits wieder die Spaltöffnungen und Hydathoden als von der Natur selbst geschaffene Durchgangswege. Der dem in die pflanzliche Zelle solcherart eindringenden Zellgift vorgezeichnete Weg ist bereits hinlänglich aufgezeigt worden. Er führt, dem Mechanismus des Stoffwechsels folgend und unter Ausnützung des Konzentrationsgefälles über die permeable Zellulosemembran zunächst einmal bis an die semipermeable äußere Hautschicht des Protoplasmas (Plasmoderma, Plasmalemma) heran, um nach der Passage des Plasmodermas im Gefolge von Diffusionsströmen über das Protoplasma, die innere Plasmahautschicht (Tonoplast), bzw. über Vakuolenwände und Safträume, bzw. unter Benützung von Plasmasträngen (Plasmodesmen) von einer Hautschicht zur andern überzuleiten, um schließlich wieder durch die Zellulosemembran von einer Zelle zur anderen zu gelangen, zumal ja nur gewisse Zellen den Vorzug genießen, direkt an die Leitungsbahn anzuschließen, bzw. mit ihnen verbunden zu sein. Es ist nun klar, daß das Zellgift auf diese Weise auch in den Bereich der Chromatophoren (Chloroplasten) gelangt und dortselbst die verschiedenartigsten Reaktionen auslösen kann, die dann in irgend einer Form zu einer Blockierung des Magnesiums führen und derart zwangsläufig den schleichenden Zerfall des Chlorophyllkomplexes mit allen

für die synthetische Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle resultierenden Folgen bei gleichzeitiger Umschaltung der Reduktionsenergie auf die im Zellsaft gelösten Farbstoffe hervorrufen. Somit wäre dann das Schadensbild der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes bereits gegeben. Es fragt sich nur, welcher Art diese Zellgifte wohl sein könnten, die zur Zeit der Vegetationsperiode im Ablaufe wenig präziser pflanzenschutzlicher Bekämpfungsmaßnahmen vornehmlich an den Blättern zu Korrosionen führen und in welcher Weise sie in der Ringanordnung des Chlorophyllmoleküles durch reaktionsmäßige Einflußnahme auf die komplexchemische Einordnung des mit Haupt- und Nebenvalenzen gebundenen Magnesiumatoms den Ablauf des Assimilationsprozesses und derart die synthetische Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle im Blickfelde Grignardscher Umsetzungen stören könnten.

Unter der Vielzahl von den zur Schädlingsbekämpfung gebräuchlichen Stoffen kommen als Zellgifte vor allem in Frage: Metalle, bzw. Schwermetalle (As, Pb, Cu, Zn), elementarer Schwefel und Salze der Polyschwefelwasserstoffsäure (Ca-, bzw. Ba-Pentasulfid), organische Verbindungen, die entweder molekular oder aufgegliedert in Form von Seitenketten, bzw. Gruppen (z. B. $-NO_2$) oder Substituenten (z. B. Cl) phytotox wirken können, Cyanwasserstoffsäure, das einfache oder komplexe Fluorion und schließlich im Blickfelde der allzeit abwandelbaren Wasserstoffionenkonzentration H- und OH-Ionen. Die Frage geht nun dahin, in welcher Weise und mit welcher Reaktionsgeschwindigkeit als Ausdruck ihres intrazellulären Abbaues diese Zellgifte ihre angenommenermaßen im Bereich der Chloroplasten verankerte, bzw. nach dorthin ausgerichtete Position beziehen können, elementar oder zu einer Verbindung modifiziert, mit oder ohne koordinative Valenzen, ionogen, als Ringsysteme oder in molekulare Bruchstücke aufgespalten, um solcherart das im Blickfelde Grignardscher Umsetzungen sich auswirkende synthetische Gleichgewicht der pflanzlichen Zelle zu stören.

In Pflanzen, die im Dunkeln aufgezogen werden, findet man in geringer Menge einen grünen Farbstoff, der ebenfalls Magnesium enthält, sich in seinem Spektrum aber vom Chlorophyll wesentlich unterscheidet und bei Belichtung wieder verschwindet, um aller Wahrscheinlichkeit nach in Chlorophyll umgewandelt zu werden. Es handelt sich um das Protochlorophyll als Zwischenglied jener Reaktionsreihe, die beim farblosen Chromogen, dem Leukophyll, beginnt und über genanntes Protochlorophyll zum Chlorophyll führt. Es steht somit zu erwarten, daß alle drei Reaktionsteilnehmer — Leukophyll, Protochlorophyll und Chlorophyll — ein Gleichgewichtszustand verbindet, der unter anderen auch von zwei wichtigen Faktoren beeinflußt und gesteuert wird: von den die Photosynthese garantierenden Wellenlängen des sichtbaren Bereiches mit ihrem natürlichen Maximum in Rot und Violett und jenem

fermentativen Katalysator, der das Eisen vermutlich in organisch-komplexgebundener Form enthält. Das als Vergilbung bekannte Zustandsbild der Chlorose scheint im Zwischenspiel dieser katalytischen Beeinflussung anfänglich nur als eine reversible Verschiebung des vorerwähnten Gleichgewichtszustandes aufzufassen zu sein, die meiner Meinung nach erst dann zur Irreversibilität und somit zum Schadensbild der dauernden durch Fe-II-Gaben nicht mehr beeinflußbaren Verfärbung abgleitet, wenn im Ablaufe dieser Gleichgewichtsverschiebung die Bildung der maskierten Norm einer Organomagnesiumverbindung mit komplexchemischer Einordnung eines mit Haupt- und Nebenvalenzen gebundenen Magnesiumatoms nicht mehr möglich ist. Dann erst schwindet im Zuge dieser dauernden Linksverschiebung die grüne Farbe und gleitet zunächst in jenes milde Gelb über, das vornehmlich durch die beiden gelben Begleitfarbstoffe des Chlorophylls (Karotin und Xantophyll) repräsentiert wird. Das solcherart letztliche Schadensbild der Chlorose weist aber zum Unterschied von allen anderen Blattverfärbungen, die im Ablaufe von Verbrennungserscheinungen über alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes führen, das gleichbleibend starre Kolorit der Vergilbung auf, ein Zustand, der vermutlich in einer Fixierung noch vorhandener Reduktionsenergie, bzw. in der Unmöglichkeit deren Umschaltung auf die Flavone und demnach in Ermangelung einer Anthocyanbildung seine nähere Ursache zu haben scheint. Es ist nun klar, daß das Wechselspiel der vorstehend erörterten Gleichgewichtsverschiebung durch das plötzliche Auftreten von Zellgiftkomponenten ebenso beeinflußt werden kann wie dieselben einen Ausfall des in der Ringanordnung des Chlorophyllkomplexes koordinativ eingeordneten Magnesiumatoms nach sich ziehen können. Es fragt sich jetzt nur noch, wie dieser Ausfall zustandekommen kann? Da scheint es drei Möglichkeiten zu geben: Eliminierung, Substitution und Blockierung. Zur Eliminierung des Magnesiums durch Ersatz zweier Wasserstoffatome unter Bildung von olivbraungefärbtem Phäophytin kommt es beispielsweise bei milder Säureeinwirkung, bei einer stärkeren Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration in den sauren Bereich tritt gleichzeitige Abspaltung von Magnesium und Phytol ein. Ferner kommt es zu einem Ausscheiden des Magnesiums immer dann, wenn die Möglichkeit der Bildung eines schwerlöslichen Magnesiumsalzes gegeben erscheint, ein Umstand, der z. B. dann vorliegt, wenn das auf die Pflanzensubstanz abgesetzte infiltrationsbereite einfache oder komplexe Fluorion in die Zelle eindringt und als schwerlösliches Magnesiumfluorid (MgF_2) mit einer Löslichkeit von nur 0·0087 Gramm in 100 Gramm Wasser (20° C) zur Abscheidung gelangt. Bei einer Verseifung im alkalischen Medium bleibt das Magnesium im Koordinationsbereich wohl erhalten, dafür aber treten Phytol und Methylalkohol aus dem Komplexverbande aus. Auch die Substitution des Magne-

siums durch andere Metalle scheint möglich, zumal es bekannt ist, daß Phäophytin leicht komplexe Verbindungen mit Metallen wie z. B. Kupfer und Zink bildet, wobei zwar ebenfalls grüngefärbte Verbinddungen mit ausgeprägter Fluorescenz erhalten werden, die aber der Grignard-Eigenschaften entbehren. Als vielleicht letzte Möglichkeit scheint auch die der Blockierung gegeben, indem durch einen Eingriff von Zellgiftkomponenten in das koordinative Kräftespiel der Haupt- und Nebenvalenzen die Grignard-Position des Magnesiums blockiert wird und derart ebenso alle normaler Weise gegebenen synthetischen Chancen zum Erlahmen kommen, bzw. wegfallen. Die phytotoxe Wirkung von elementarem Schwefel aus Ventilato-, Kolloid- und Netzschwefel, bzw. durch Abbau von Polysulfiden ist im Blickfelde einer Umwandlung desselben zu SO_2, bzw. SO_3 ebenso denkbar wie im Ablaufe einer SO_2-, bzw. SO_3-Einwirkung in Form von Rauchgasen. Die den schleichenden Zerfall des Chlorophyllkomplexes auslösende Eliminierung des Magnesiums scheint hier, ganz abgesehen von einer SO_2-, bzw. SO_3-Einwirkung auf die Chloroplasten insbesonders im Sinne einer p_H-Änderung noch während der Passage des Protoplasmas, auch dadurch zustande zu kommen, daß im Zellsaftbereich bei physiologisch gleichlaufender Abscheidung von Calciumoxalat infolge gleichzeitiger Bildung immerhin schwerlöslicher Calciumsalze wie Calciumsulfit und Calciumsulfat die Zufuhr an Calciumionen, die durch den Transpirationsstrom passiv in die Pflanze eingeschwemmt und in den Geweben zur Blockierung von Stoffwechselprodukten verwendet werden, zum Abfangen der Oxalationen nicht mehr ausreicht und letztlich das Aufscheinen von freier Oxalsäure unter Ersatz zweier Wasserstoffatome zur Eliminierung des Magnesiums führt, eine Möglichkeit, die bereits hinlänglich bekannt ist (Willstätter u. Stoll, 1917). Die im Ablaufe dieser Korrosionsbildung auftretende Verfärbung wäre demnach als unausbleibliche Folge einer Anhäufung von freier Säure zu werten, die eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration im Zellsaft bis zu p_H-Werten von 1·5—2·0 bewirken kann. Da das Plasma solcher Zellen einerseits normalerweise eine Acidität von p_H 5 bis 6 aufweist, anderseits wieder wie im gegebenen Falle im unmittelbar angrenzenden Zellsaftbereich Stoffwechselprodukte mit einer extrem hohen Wasserstoffionenkonzentration angereichert sind, die nur durch die mit physiologisch abgegrenzter Permeabilität ausgestattete innere Plasmahautschicht (Tonoplastmembran) vom Protoplasma getrennt sind, scheint auf diese Weise im Zwischenspiel eines Ionenausgleiches die Eliminierung des Magnesiums unter Ersatz zweier Wasserstoffatome bei gleichzeitiger Bildung von Phäophytin, bzw. Phäophorbid unschwer möglich. Die Zellgiftwirkung der aus Polysulfiden durch Luftkohlensäure freigemachten Polyschwefelwasserstoffsäure läßt sich im Rahmen des Schemas der Blockierung als Eingriff in das koordinative Kräftespiel der Haupt- und Nebenvalenzen bei gleichzeitiger Ausschaltung

der Grignard-Position des Magnesiums unschwer deuten. Auch die Blockierungstendenz von organischen Verbindungen, die entweder molekular oder in Seitenketten, Gruppen und Substituenten aufgegliedert phytotox wirken können, scheint über das Zwischenspiel der vorbesprochenen katalytischen Gleichgewichtsverschiebung ebenso ablaufen zu können wie sie in der Ringanordnung des Chlorophyllkomplexes das koordinativ ausgerichtete Magnesiumatom zum Ausfall zu bringen vermag. Als abschließendes Bild aller Blockierungsmöglichkeiten wäre schließlich noch zu erwähnen, daß die Zellgiftwirkung auch auf dem Umweg über eine Einflußnahme auf das durch Kettenreaktionen gesteuerte synthetische Gleichgewicht zustande kommen und derart zu einem Abgleiten, bzw. Auslöschen der Grignard-Position des Magnesiums führen kann.

Von den Metallen (As, Pb, Cu, Zn), durch die eine Substitution des Magnesiums erwiesen ist (Cu, Zn), bzw. zu erwarten steht, konnte bereits beim Kupfer (Reckendorfer, 1947), Blei (Reckendorfer, 1948) und Arsen (Reckendorfer, 1950) die je Blattzelle infiltrierte Menge auf mikroanalytischem Wege in Gamma ermittelt werden. Die Entwicklungsbreite der intrazellulären Depotbildung ergab dabei für alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes einen Spielraum im Bereiche von 10^{-6} bis 10^{-5} Gamma Zellgiftion, wobei der Höchstwert (10^{-5} Gamma) zwangsläufig dem nekrotischen Gewebe zugeordnet war und die Ausgangsposition von 10^{-6} Gamma noch auf die in ihrer Farbgebung unverändert gebliebenen Zellelemente Anwendung finden konnte. Die Auffüllung des intrazellulären Depots gestaltet sich aber bei der Eliminierung des Magnesiums durch Fluoreinwirkung im Hinblicke auf die dabei vorherrschende „Abfangbereitschaft" (Reckendorfer, 1952) wesentlich anders, zumal das infiltrierte einfache oder komplexe Fluorion zunächst als praktisch unlösliches Calciumfluorid (CaF_2) deponiert wird und erst dann, wenn das nicht mehr möglich ist, die nichtblockierten Fluorionen in Ermangelung sie kompensierender Calciumionen das Magnesium vermutlich unter Zwischenschaltung freier Oxalsäure aus dem Chlorophyllkomplex zur Ausscheidung bringen. In diesem speziellen Falle, der in die Wirkungssphäre der chronischen, bzw. akuten Rauchschäden einzuordnen wäre, liegt die markante Trennungslinie eines Schwellenwertes der Fluorinfiltration im Bereiche eines zellulären Fluordepots von etwa 4·0 mal 10^{-6} Gamma Fluor, also ungefähr in der Mitte zwischen den Extremwerten der Zehnerpotenz und demnach wieder zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Gamma Fluor. Um nun die intrazelluläre Depotbildung bei der Substitution des Magnesiums durch das Schwermetall Zink eingehend studieren zu können, war es notwendig, einen Methodengang zur Mikro-Zink-Bestimmung in der Pflanze auszuarbeiten, bzw. zu entwickeln.

Mikro-Zink-Bestimmung in der Pflanze

Zu den synthetischen Fungiziden, die als kupferfreie Spritzmittel im Obstbau insbesonders für kupfer- und schwefelempfindliche Sorten zur Nachblütenspritzung beispielsweise gegen Schorf herangezogen werden können, zählen auch jene Präparate, deren Wirkstoff Dimethyl-dithiocarbaminsaures Zink ist. Diese Verbindung — $(CH_3)_2N\text{-}CS\text{-}S\text{-}Zn\text{-}S\text{-}CS\text{-}N\text{-}(CH_3)_2$ —, die sich von der Carbaminsäure, dem Halbamid der Kohlensäure, ableitet und vom Tetramethyl-thiuramdisulfid, dem „Thiuram", nur durch Eingliederung eines Zinkatoms differenziert ist, weist bei einem Molekulargewicht von 305·68 einen Zinkgehalt von 21·38% Zn auf und repräsentiert eine farblose, wasserunlösliche, aber in Chloroform gut lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 140—145° C. Da der Wirkstoffanteil der handelsüblichen Zinkdimethyldithiocarbamate, soweit sie in niedrigen Konzentrationen Verwendung finden, sich meist um 90% herum bewegt, beträgt ihr Zinkgehalt durchschnittlich rund 20% Zn. Sie werden in dieser Zusammensetzung 0·1%ig angewandt und haben trotz ihrer beachtlichen Feinheit, bzw. geringen, bereits im Bereiche des Kolloidalen gelegenen Teilchengröße und der damit zwangsläufig verbundenen hervorragenden Schwebefähigkeit (Summenwert nach 30 Minuten: 10 mg [nach Hengl-Reckendorfer]) normalerweise keinerlei Verbrennungserscheinungen zur Folge, ein Umstand, der auch im Hinblick auf ihren äußerst geringen Anteil an brühenlöslichem (wasserlöslichem) Zink ($\sim$1 mg/Liter) vollauf begreiflich erscheint.

Es ist bereits erwähnt worden, daß Phäophytin mit Metallen wie Kupfer und Zink leicht komplexe Verbindungen bildet und derart die Substitution des Magnesiums im Chlorophyll durch Cu, bzw. Zn unschwer möglich scheint. Es war verlockend, anzunehmen, daß der Eintritt von Zink in den Chlorophyllkomplex unter Eliminierung von Magnesium, bzw. durch Substitution desselben vor sich geht, und zwar im Rahmen jener intrazellulären Depotbildung, wie sie der bereits beim Kupfer, Blei und Arsen ermittelten Entwicklungsbreite zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Gamma Zellgiftion entspricht. Der analytische Beweis für diese Annahme mußte allerdings noch erbracht werden. Da nun die Zinkdimethyldithiocarbamate bei der normaler Weise vorgesehenen 0·1%igen Anwendung keine Verbrennungserscheinungen hervorrufen, war es zum Zwecke der Darstellung einer manifesten Korrosionsbildung notwendig, dieselbe mit höheren Konzentrationen sicherzustellen, um solcherart Material für die mikrochemische Erfassung der intrazellulären Depotmengen zu gewinnen. Mein Amtskollege, Herr Laboratoriumsvorstand Dr. Robert F i s c h e r, war so gütig, in den Ablauf seiner diesbezüglichen Freilandsversuchsreihen derartige Spritzungen mit 0·5-, bzw. 1·0%igen Zinkdimethyldithiocarbamaten einzubauen und mir das entsprechend anfallende Blattmaterial zur weiteren mikrochemischen Untersuchung zu überlassen. Es gereicht mir daher zur angenehmen Pflicht, Herrn Dr. F i s c h e r für seine liebenswürdigen Bemühungen

herzlichst zu danken. Auf diese Weise standen mir Blätter von Ananas-Reinette und Goldparmäne sowohl unbehandelt (Kontrolle) als auch mit 0·1-, 0·5- und 1·0%igen Zinkdimethyldithiocarbamat-Brühen gespritzt zur Verfügung, und zwar so, daß die der 0·5-, bzw. 1·0%igen Versuchsreihe wieder jene, die mit 0·1%iger Brühe gespritzt waren, zur Grundlage hatten. Derart war die konzentrationsmäßige Einstufung von der Kontrolle (unbehandelt) über die entsprechenden 0·1-, 0·5- und 1·0%igen Versuchsreihen ordnungsgemäß gegeben. Die 0·1%igen Spritzungen wurden insgesamt viermal durchgeführt, die darauf aufgebauten 0·5- bzw. 1·0%igen Behandlungen hingegen nur einmal. Die unbehandelt gebliebenen Blätter (Kontrolle) trugen ebenso wie die mit 0·1%iger Brühe gespritzten zur Zeit der Probenahme (August) mit ihrem vegetationsmäßig ausgeglichenen und in der Summenwirkung auf leuchtendes Grün eingestellten Farbenspiel das Bild unberührten Wachstums zur Schau, während die mit 0·5-, bzw. 1·0%igem Zinkdimethyldithiocarbamat behandelten Apfelblätter vereinzelt stark nekrotische dunkelbraun gefärbte lokalisierte Korrosionen aufwiesen (A-Felder), die von grünbraunen (A_1-Felder), bzw. fahlgrünen (A_2-Felder) Verfärbungszonen umrahmt waren. Es galt nun, diese in äußerst geringer Zahl verstreut aufgetretenen partiellen A-, A_1- und A_2-Felder in Gegenüberstellung mit den unbehandelt, bzw. fast unberührt gebliebenen Ausgangsblättern (B-Felder als Kontrolle und 0·1%-Versuchsblätter) zum Zwecke einer mikrochemischen Differenzierung subtil gesondert analysengemäß vorzubereiten. Zu diesem Zwecke wurden alle Versuchsblätter, einschließlich der Kontrolle, die für die weitere Behandlung schon dadurch in großer Reinheit zugänglich waren, daß sie noch Tage vor der Probenahme im Freiland unter Niederschlagseinwirkung standen, durch hinreichendes Überbrausen mit bidestilliertem Wasser, bzw. durch Abwischen mit angefeuchteten Wattebauschen von den allerletzten Spuren etwa noch anhaftender Brühenbestandteile befreit und die derart in der schonendsten und sorgfältigsten Weise vorbereiteten Pflanzenteile auf Filtrierpapier aufgelegt und an der Luft abtrocknen gelassen. Die lufttrockenen Proben wurden dann im Thermostaten drei Tage bei 60° weiterbehandelt. Aus den solcherart analysenreifen Blättern wurden die dunkelbraunen, grünbraunen und fahlgrünen A-, A_1- und A_2-Felder durch minutiöses Ausschneiden abgetrennt und in kleinen Wägegläschen nach abermaliger Trocknung bei 100° C für die Mikroeinwaage bereitgehalten. Die sowohl für den Analysengang als auch für die später zu beschreibende aber noch vor der Analyse auf dem Millimeterpapier mit großer Sorgfalt erfolgende mosaikartige Rekonstruktion der flächenhaften Blattentwicklung vorliegende pflanzliche Trockensubstanz war zweckmäßigerweise in mehr oder minder millimetergroße Partikelchen zerkleinert. Dabei ergab sich, daß beispielsweise für die A-Wert-Bestimmung trotz eines Anfalles von etwa 100 korrodierten Versuchsblättern als Ausgangsmaterial nur 129·85 mg A-Feld-Substanz zur Ver-

fügung standen, die erfahrungsgemäß bestenfalls für vier Bestimmungen ausreichten, zumal der Zink-Gamma-Gehalt dieser insgesamt 129·85 mg vorerst nur als vielleicht im Bereiche zwischen 80 und 100 Gamma Zink liegend eingeschätzt werden mochte. Je Zinkwertbestimmung schienen daher etwas mehr als 20 Gamma Zink zur Verfügung zu stehen. Es war also ernsthaft zu erwägen, nach welchem Methodengange die Mikro-Zink-Bestimmung durchgeführt werden sollte.

Die üblichen Methoden der gravimetrischen Mikro-Zinkbestimmung (Fresenius, 1945) waren mit Rücksicht auf den eingeschränkten Anwendungsbereich in diesem Falle nicht verwertbar, zumal die Abscheidungen beispielsweise als Zinkoxinat, bzw. -anthranilat und -chinaldinat normaler Weise nur für einen Zinkbereich von etwa 1—3 mg Zn (Zinkoxinat, Zinkanthranilat), bzw. 0·15—1 mg Zn (Zinkchinaldinat) Geltung haben. Von den kolorimetrischen Verfahren (Lange, 1952), nämlich der Bestimmung von Zink mit Dithizon, als Sulfid, mit Kaliumhexacyanoferrat (II) und schließlich mit Urobilin wären im Hinblick auf den bei Pflanzenanalysen gegebenen Zinkgehalt letztlich nur die Bestimmung mit Urobilin und Dithizon in engere Wahl zu nehmen, da diese beiden Methoden eine Erfassungsgrenze von 0·001 mg = 1 Gamma Zink aufweisen. Das Urobilinverfahren war aber wieder mit Rücksicht auf den Umstand nicht anwendbar, daß dabei unter anderen Kationen auch Kupfer, Calcium, Magnesium und Kalium störend wirken, und zwar bereits dann, wenn sie in Mengen vorliegen, die dem zu ermittelnden Zinkgehalt entsprechen. Die Bestimmung von Zink mit Dithizon als rotes komplexes Dithizonat ist wieder mit der Schwierigkeit einer störenden Einwirkung von Ammonium, von Schwermetallen und demnach auch von Eisen behaftet, die ebenfalls mit Dithizon reagieren. Solcherart ist auch die Dithizon-Mischfarbenmethode von Fischer und Leopoldi (1934) für die Mikro-Zinkbestimmung in der Pflanze bei einem Zinkbereich von etwa 1—20 Gamma Zink auch bei Einhaltung geeigneter Bedingungen exakt kaum verwertbar.

Zink- und Kupfersalze geben mit einer Lösung von komplexem Alkaliquecksilberrhodanid, beispielsweise mit $(NH_4)_2/Hg(CNS)_4/$, einen weißen $(Zn/Hg(CNS)_4/)$, bzw. grünen $(Cu/Hg(CNS)_4/)$ kristallinen Niederschlag. Wird aber eine Lösung, welche gleichzeitig Zink- und Kupfersalze enthält, mit $(NH_4)_2/Hg(CNS)_4/$ gefällt, so bildet sich ein tiefvioletter Niederschlag, der vermutlich als Komplexverbindung zwischen Zink-, Kupfer- und Quecksilberrhodanid aufzufassen ist (Feigl, 1929). Interessant ist auch, daß sich dem Kupfer analog Fe-III-Salze verhalten und es auf diese Weise zur Bildung einer ebenfalls tiefviolett gefärbten Komplexverbindung zwischen Zink-, Eisen- und Quecksilberrhodanid kommt. Es gelang Feigl, aus diesen komplexchemischen Erkenntnissen eine Tüpfelreaktion aufzubauen, die sowohl für den qualitativen Kupfer- als auch für den Zinknachweis anwendbar ist. Es lag somit der Gedanke nahe, die Bildung des tiefviolett gefärbten Komplexsalzes zwischen

Zink-, Eisen- und Quecksilberrhodanid quantitativ auszuwerten, zumal die Pflanzenasche, von Spurenelementen, bzw. gelegentlich auffindbaren Kationen wie z. B. Al, Mn, Zn, Co, Ni, Cu und dem im Pflanzenreich weitverbreiteten Natrium abgesehen, normaler Weise außer Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen, die keine Kontraindikation darstellen, keinerlei Kationen enthält, die den Aufbau der vorbesprochenen Komplexsalzbildung stören könnten. Kobalt- und Nickelsalze, die mit Alkaliquecksilberrhodanid wohl grüne, bzw. blaue Niederschläge der entsprechenden Nickel- oder Kobaltverbindungen liefern, sind ebenso wie Kupferionen als Spurenelemente mit einem Anwesenheitsbereich von 0·000100—0·000001 Prozent niemals imstande, die quantitative Auswertung der Komplexsalzbildung aus Zink-, Eisen- und Quecksilberrhodanid durch gleichablaufende Sedimentierungen zu stören, zumal deren Reaktionsgröße noch jenseits der Erfassungsgrenze der Zink-Eisen-Quecksilberrhodanid-Bildung und demnach außer Sichtbereich, bzw. im Gebiet der unsichtbaren Reaktion (E m i c h, 1919) zu liegen kommt. Dieser Umstand wird durch den negativen Ausfall der Kontrollanalyse, der die Anwesenheit von Kobalt, Nickel und Kupfer ebenso wie von Zink in den unbehandelt gebliebenen Blättern bestenfalls im Ausmaße von Spurenelementen offen läßt, in exakter Weise sichergestellt. Aluminium und Mangan beeinträchtigen die Eindeutigkeit der Reaktion überhaupt nicht.

Es gelang mir nun, aus einer Vielzahl von Versuchen und Untersuchungen, wie Testanalysen und Analysen getesteter Pflanzenproben (Test-Kontrollen) einen Methodengang zur Mikro-Zink-Bestimmung in der Pflanze zu entwickeln, der in Abwandlung eines nephelometrischen Verfahrens nicht die Konzentration trüber Lösungen aus der Intensität des seitlich abgebeugten Tyndall-Lichtes erfaßt, sondern das im Mikrobereich sedimentierte Suspensionskolloid visuell-mengenmäßig sicherstellt, bzw. einordnet, und zwar für einen Anwendungsbereich von 1—10 Gamma Zink mit einer Analysengenauigkeit von 5—10 Prozent (—). Die mikroanalytische Untersuchung einer derartigen Pflanzenprobe gestaltet sich demnach wie folgt:

Apparatur

Mikro-Sedimentator aus Aluminium in feinmechanischer Präzisionsausführung. Bodenbelag und Rückwandverkleidung aus weißem Milchglas. Rückwärtsanordnung eines Beleuchtungskörpers zur Betrachtung der Sedimentierröhrchen in greller Durchsicht. Gesamtkonstruktion des Mikro-Sedimentators nach Art eines Eprouvettenständers mit Durchlochung und Bodenmulde zur Aufnahme, bzw. Fixation der Mikro-Sedimentierröhrchen A und B.

A-Sedimentierröhrchen aus Jenaer Glas.

105 mm lang, äußere Lichte 6 mm. Durch Graduierung 0—1·00 ml in 1/10 ml geteilt. Infolge Unterteilung in 0·05 ml exakte Abschätzung von 1/100 ml möglich.

B-Sedimentierröhrchen aus Jenaer Glas.
80 mm lang, äußere Lichte 6 mm. Im untersten Drittel konisch verjüngt. Durch Graduierung 0—0·30 ml in 1/10 ml geteilt. Unterteilung in 0·05 ml. Kontrolle der kapillaren Einpipettierung aus A-Röhrchen durch Abschätzung von 1/100 ml wie bei A-Röhrchen.
Verschluß von A- und B-Röhrchen mit Mikro-Kautschukstopfen.

Reagenzien

Zinksulfat p. a. ($ZnSO_4\,7H_2O$)
Schwefelsäure p. a. (H_2SO_4-1·83 für forensische Zwecke)
Schwefelsäure-n/1
Flußsäure p. a. (HF-48%)
Salpetersäure p. a. (HNO_3-1·50 für forensische Zwecke)
Eisen(III)-sulfat p. a. ($Fe_2[SO_4]_3 9H_2O$)
Calciumchlorid p. a. ($CaCl_2$)
Magnesiumsulfat p. a. ($MgSO_4 7H_2O$)
Kaliumphosphat primär p. a. (KH_2PO_4)
Natriumsilikat p. a. ($Na_2SiO_3 9H_2O$)
Ammoniumrhodanid p. a. (NH_4CNS)
Quecksilber(II)-chlorid p. a. ($HgCl_2$)
Ammoniumfluorid p. a. (NH_4F)
Bidestilliertes Wasser

Alle Reagenzien wurden durch einen Blindprobenversuch auf ihren Zinkgehalt, bzw. auf ihre Zinkfreiheit getestet.

Vorbereitung der Pflanzensubstanz

Die im Freiland entnommenen und wie bereits abgehandelt analysengemäß vorbereiteten Pflanzenproben wurden nach einer letzten Trocknung im Thermostaten (100° C) in kleinen Wägegläschen für die Einwaage bereitgehalten.

Einwaage

Eine Halbmikro-Einwaage an Trockensubstanz betrug beispielsweise 33·98 mg.

Veraschung

Die pflanzliche Trockensubstanz wird in einem Mikro-Platintiegel (00/7 ccm/ 23 × 30 mm) bei 500—600° C im elektrischen Ofen vorsichtig verascht. Es hinterbleibt eine fast weiße Asche.

Weiterverarbeitung des Aschengutes

Die Aschensubstanz (beispielsweise zirka 3 mg) wird mit 0·030 ccm bidestilliertem Wasser angefeuchet und hierauf mit 0·015 ccm HNO_3-1·50 angesäuert. Nach Zusatz von 0·120 ccm H_2SO_4-1·83 und 0·120 ccm HF-48% wird bei etwa 300° C bis zum Verschwinden der SO_3-Nebel vorsichtig abgeraucht. Das nunmehr vorliegende Salzgemenge (K-[Na-]Ca-Mg-Fe-[Zn]-PO_4-SO_4) wird mit 0·150 ccm H_2SO_4-n/1 aufgenommen und mit zirka 0·800 ccm bidestilliertem Wasser versetzt. Durch sorgfältiges Umrühren mit einem Mikro-Glasstab gehen die Salze rasch in Lösung. Nur Calciumsulfat bleibt als Bodensatz, bzw. Aufschwemmung zurück. Die im Mikro-Platintiegel befindliche Suspension ($CaSO_4$) wird nun durch Absaugen mit einer Kapillare quantitativ in ein A-Sedimentierröhrchen überpipettiert, sodaß das A-Röhrchen beispielsweise bis zur Marke 1·00 gefüllt erscheint. Nach dem Absetzen des Calciumsulfats (eventuell Zentrifuge) resultiert eine wasserklare Probelösung (pH = 2·6), die alles Zink gelöst enthält.

Mikro-Zinkbestimmung

Ein aliquoter Teil der Probelösung, z. B. 0·20 ccm (1/5 von 1·00), wird mit einer Kapillarpipette abgenommen und in ein B-Sedimentierröhrchen übergeführt, das solcherart bis zur Marke 0·20 ml gefüllt erscheint. Nach

Zusatz von 0·060 ccm einer frisch bereiteten Lösung von $Fe_2(SO_4)_3 9H_2O$-0·1% (Mindestkonzentration) und 0·015 ccm einer Lösung von Na_2SiO_3 $9H_2O$-0·1% wird kräftig geschüttelt. Hierauf werden 0·075 ccm einer Lösung von komplexem Ammoniumquecksilberrhodanid — $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ — zugesetzt, das durch Auflösen von 8 g Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) und 9 g Ammoniumrhodanid (NH_4CNS) in 100 ccm bidestillierten Wassers gewonnen wurde. Dadurch färbt sich die Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Ferrirhodanid ($Fe[CNS]_3$) blutrot. Dem Gamma-Zinkgehalt entsprechend tritt entweder sofort oder erst nach einiger Zeit eine deutliche Sedimentation von tiefviolett gefärbtem komplexem Zink-, Eisen-, Quecksilberrhodanid auf, das sich in Übereinstimmung mit den Gamma-Zinkwerten nach etwa 1 bis 3 Stunden am Boden des im untersten Drittel konisch auslaufenden B-Röhrchens quantitativ absetzt. Solcherart ist eine visuell-mengenmäßige Erfassung, bzw. reihenmäßige Einordnung des in der blutroten Ferrirhodanid-Nuancierung deutlich tiefviolett aufscheinenden Zink-, Eisen-, Quecksilberrhodanides exakt und unschwer möglich. Es bleibt letztlich dem optischen Anpassungsvermögen des Analytikers überlassen, die Kontrastierung der blutroten Ferrirhodanid-Nuance durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen einer 1%igen Ammoniumfluoridlösung zur Entfärbung zu bringen.

Aufstellung der Testreihe

Die Einordnung der wie vorbeschrieben visuell-mengenmäßig erfaßten Sedimentgröße in den Anwendungsbereich von 1 bis 10 Gamma Zink erfolgt jeweils auf Grund des Vergleiches mit einer im 2-Gamma-Intervall aufgebauten Zink-, Eisen-, Quecksilberrhodanid-Standardreihe, die in realer Abwandlung einer Eichkurve unter Verwendung einer Zinksulfat-Stammlösung wie folgt hergestellt wird:

4·3981 g $ZnSO_4 7H_2O$ entsprechend 1·0000 g Zink werden in einem Meßkolben in bidestilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst. Davon werden 20 ccm (0·0200 g Zn) in einen 100 ccm-Meßkolben pipettiert und mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Davon wieder werden 0·050-0·040-0·030-0·020-0·010 ccm (Mikrobürette nach Gorbach, 0·200 ccm in 1/1000 ccm unterteilt, A + 20° C) entsprechend 10-08-06-04-02 Gamma Zink in vorbereitete B-Sedimentierröhrchen eingebracht und durchwegs durch Zusatz von Lösungen wie 0·060 ccm $Fe_2(SO_4)_3 9H_2O$-0·1% (Mindestkonzentration), 0·015 ccm H_2SO_4-n/l, 0·015 ccm $CaCl_2$ (0·6 g $CaCl_2$/250 ccm H_2O), 0·015 ccm $MgSO_4$ (2·5 g $MgSO_4 7H_2O$/250 ccm H_2O), 0·015 ccm KH_2PO_4 (0·8 g KH_2PO_4/250 ccm H_2O), 0·015 ccm $Na_2SiO_3 9H_2O$-0·1% unter Durchmischung (Schütteln) ergänzt. Zum Schluß werden noch in jedes Röhrchen 0·075 ccm einer Ammoniumquecksilberrhodanidlösung (8 g $HgCl_2$/9 g NH_4CNS/100 ccm H_2O) eingebracht. Blutrote Verfärbung. Nach etwa 3 Stunden ist die Sedimentation des tiefviolett gefärbten komplexen Zink-, Eisen-, Quecksilberrhodanides in einem pH Bereich von 2·6 quantitativ vollzogen und derart die 10-08-06-04-02 Gamma-Zink-Standardreihe (Testreihe) gebildet, bzw. festgelegt. Bei der visuellen Testung, bzw. Vergleichsermittlung wird das jeweils gefundene Sediment zwischen ein 2-Gamma-Standardintervall nach oben oder unten hin eingeordnet, sodaß der Mittelwert aus zwei Parallelbestimmungen praktisch einem 1-Gamma-Intervall gleichkommt. Gleichzeitig mehrfach aufgestellte Standardreihen ergeben untereinander eine mit mikroanalytischer Präzision aufscheinende Übereinstimmung.

Analysengenauigkeit

Analysen von mit Zink-Standardwerten getesteten Pflanzenproben (Test-Kontrollen) ergaben eine Analysengenauigkeit von 5 bis 10% (—) Zn.

Berechnung des Analysenergebnisses

Beispiel: Einwaage an pflanzlicher Trockensubstanz = 33·98 mg
Verwendete Probelösung = 0·20 ccm von 1·00 ccm (1/5)
Gamma Zink gefunden (Mittelwert aus 4 Parallelbestimmungen des gleichen Aufschlusses) = 4·5 Gamma Zn
Analysengenauigkeit (Fehler mit 10% [—] angenommen) = 0·45 Gamma Zn
Gesamtzinkgehalt (auf 33·98 mg Einwaage bezogen) = (4·50 + 0·45) mal 5 = 25 Gamma Zn

Es galt nun, die bereits analysengemäß vorbereiteten Proben der A-, A_1- und A_2-Felder ebenso wie die der B-Felder im Sinne des abgehandelten Methodenganges auf ihren Mikro-Zinkgehalt zu untersuchen. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 1

Feldbereich	Farbe	Einwaage in mg *	Infiltrierte Zinkmenge in Gamma Zn **	% Zn ***
A	dunkelbraun	33·98	25	0·0735
A_1	grünbraun	103·86	36	0·0346
A_2	fahlgrün	100·28	20	0·0199
B 0·1 %-Versuchsblätter	grün	101·54	08	0·0078
B_1 unbehandelte Blätter (Kontrolle)	grün	102·47	unter der Erfassungsgrenze (1 Gamma)	****

*) Einwaage an pflanzlicher Trockensubstanz.
**) Gesamtzinkgehalt auf die Einwaage bezogen.
***) Gesamtzinkgehalt in Prozenten (0·0001% Zn = 1 Gamma Zn bei 1 g Einwaage).
****) Prozente Zink im Bereiche der Spurenelemente (0·000100—0·000001% Zn).

Es schien nun ebenso interessant wie aufschlußreich, unter Berücksichtigung des auf mikroanalytischem Wege ermittelten Zinkgehaltes feststellen, bzw. errechnen zu wollen, innerhalb welcher Größenordnung das zellulare Zinkdepot gleitend sich bewegt und bei welchem Zinkgehalt der pflanzlichen Zelle eine Verfärbung, bzw. Korrosionsbildung zu erwarten steht.

Wenn man eine bestimmte Einwaage einer im Sinne des Analysenganges vorbereiteten und in mehr oder minder millimetergroße Par-

tikelchen zerkleinerten pflanzlichen Trockensubstanz auf einem Millimeterpapier mit großer Sorgfalt mosaikartig zusammensetzt, so ergibt sich eine nach flächenhaften Ausmaßen künstlich rekonstruierte Blattsubstanz, die in Auswirkung der Größe ihres mikroanalytisch erfaßten Zinkgehaltes und unter Berücksichtigung des je Quadratzentimeter Blattmasse mit rund 800.000 Zellen errechneten Zelleninhaltes (Reckendorfer, 1952) in der Folge dann unschwer auf ihr zellulares Zinkdepot untersucht werden kann. Ein einfaches Beispiel (A-Feld) soll nun den rechnerischen Vorgang dieser Zinkwertermittlung je Zelle näher erklären:

Zinkwertbestimmung je Zelle (A-Feld)

Einwaage (pflanzliche Trockensubstanz): 33·98 mg.

Flächenausmaß (auf dem Millimeterpapier abgetastet): 3·39 cm^2 (100·00 mg = 10 cm^2).

Gesamtzinkgehalt (auf 33·98 mg Einwaage bezogen): 25 Gamma Zink.

Gesamtzinkgehalt (auf 1 cm^2 bezogen, 25/3·39): 7·3 Gamma Zink.

Zinkgehalt je Zelle (7·3/800000): 0·0000091 Gamma Zink = 9·1 mal 10^{-6} Gamma Zn.

Die nachfolgende Tabelle 2 bringt nun eine Übersicht der zellularen Zinkwertbestimmungen:

Tabelle 2

Feldbereich	Insgesamt infiltrierte Zinkmenge in % Zn	Je cm^2 Blattfläche infiltrierte Zinkmenge in Gamma Zn *	Je Blattzelle infiltrierte Zinkmenge in Gamma Zn **
A	0·0735	7·3	0·0000091
A_1	0·0346	3·4	0·0000043
A_2	0·0199	1·9	0·0000024
B	0·0078	0·78	0·0000009

*) Im Sinne des A-Feld-Berechnungsbeispieles aus dem Gesamtzinkgehalt je cm^2 Blattsubstanz errechneter Zinkgehalt in Gamma Zn.

**) Aus den je cm^2 Blattmasse (800.000 Zellen) ermittelten Gamma-Zink-Werten je Blattzelle errechnete infiltrierte Zinkmenge in Gamma Zn.

Die Werte beziehen sich auf das Trockensubstanz-Mosaikblatt und sind im Verhältnis zum Naturblatt im Ausmaße des Schrumpfungsquotienten etwas überhöht.

Die Betrachtung der beiden tabellarischen Aufstellungen vermittelt zunächst einmal die Erkenntnis, daß sich die zellularen Depotmengen der A-, A_1-, A_2- und B-Felder (9·1 — 4·3 — 2·4 — 0·9 mal 10^{-6} Gamma Zink) größenordnungsmäßig zwischen 10^{-5} und 10^{-6} Gamma Zink einreihen lassen, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß das zellphysiologische Zustandsbild einer bis zur Verfärbung, bzw. Korrosion führenden Zinkinfiltration zwischen den Extremwerten dieser Zehnerpotenz gleitend verlagert ist. Es ist nun interessant, vergleichend feststellen zu können, daß die Entwicklungsbreite der intrazellulären Depotbildung auch beim Kupfer, Blei und Arsen (Reckendorfer, 1947, 1948 und 1950) für alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rot-, bzw. Dunkelbraun eines nekrotischen Gewebes einen Spielraum im Bereiche von 10^{-6} bis 10^{-5} Gamma Zellgiftion ergab, wobei der Höchstwert mit seinem Extrem von 10^{-5} Gamma (beim Zink 9·1 mal 10^{-6} Gamma) zwangsläufig dem nekrotischen Gewebe zugeordnet war und die Ausgangsposition von 10^{-6} Gamma (beim Zink 0·9 mal 10^{-6} Gamma) noch auf die in ihrer Farbgebung unverändert gebliebenen Zellelemente Anwendung finden konnte. Auch bei Fluoreinwirkung vollzieht sich die Auffüllung des intrazellulären Depots im gleichen Rahmen, zumal auch hier die Extremwerte der Fluorinfiltration im Bereiche zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Gamma Fluor zu liegen kommen (Reckendorfer, 1952). Diese verblüffende Übereinstimmung scheint nun tatsächlich in der Eliminierung, bzw. Substitution des in der Ringanordnung des Chlorophyllkomplexes koordinativ eingeordneten Magnesiumatoms ihre Ursache zu haben. Aus dem Chlorophyllgehalt normaler grüner Blätter, der 0·6—1·2% des Trockengewichtes beträgt, und aus der Veraschung dieses isolierten Chlorophylls, die einen Gehalt von 4·5% MgO = 2·7% Mg ergibt, läßt sich nämlich errechnen (Klein, 1932), daß 100 mg pflanzlicher Trockensubstanz 0·6 — 1·2 mg Chlorophyll mit einem Magnesiumgehalt von 0·0162—0·0324 mg Mg entsprechen. Unter der für unseren Versuchsbereich geltenden Annahme, daß 100 mg auf dem Millimeterpapier mit großer Sorgfalt mosaikartig zusammengesetzter Trockensubstanz eine nach flächenhaften Ausmaßen künstlich rekonstruierte Blattmasse in der Größe von 10 cm^2 repräsentieren, würden nun 10 cm^2 getrockneter Blattsubstanz einem Magnesiumgehalt von 16·2—32·4 Gamma Mg entsprechen. Der aus diesen Werten errechenbare Magnesiumgehalt je Zelle (1·62/800000—3·24/800000) beträgt solcherart 0·000002—0·000004 Gamma Mg und kommt demnach mit seiner Größenordnung von 2—4 mal 10^{-6} Gamma Mg im intrazellulären Depotbereich von 10^{-6} — 10^{-5} Gamma zu liegen. **Wenn man nun bedenkt, daß die in der Ringanordnung des Chlorophyllmoleküles koordinativ eingeordnete und derart über die Bruttoformel beispielsweise von Chlorophyll a errechenbare zelluläre Depotmenge an Magnesium größenordnungsmäßig jenen Werten gleichkommt, wie sie bereits für die intrazelluläre Depotbildung von Kupfer, Blei, Arsen,**

Fluor und letztlich auch von Zink gefunden werden konnten, dann wird man nicht umhin können, in diesem Umstande den Beweis für die von mir entwickelte Theorie zu erblicken, die annimmt, daß der durch Eliminierung, Substitution und Blockierung bedingte Ausfall des Magnesiums bei gleichzeitig schleichendem Zerfall des Chlorophyllkomplexes eine Störung im Ablaufe des Assimilationsprozesses und somit auch in der synthetischen Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle gemäß den Willstätterschen Auffassungen im Blickfelde Grignardscher Umsetzungen zur Folge hat.

Zum Abschluß wäre noch die Frage zu beantworten, welcher Art wohl die „availability" sein könnte, im übertragenen Sinne nämlich jene Verfügbarkeit, mit der die pflanzliche Zelle im Zwischenbereich der Spurenelemente (0·000100% — 0·000001% = 10^{-3} — 10^{-10} Gamma je Zelle) und des zur Verfärbung, bzw. Korrosion führenden Infiltrationsdepots (0·100000% — 0·010000% = 10^{-5} — 10^{-6} Gamma je Zelle), also in der zellulären depotmäßigen Entwicklungsbreite zwischen 10^{-6} und 10^{-8} Gamma, das infiltrierte Zellgiftion beispielsweise zur Sistierung eines Infektionskeiles bei Pilzbefall verfügbar (available) halten könnte. Es wäre vielleicht naheliegend, zu glauben, daß die im Bereiche dieser Zwischenstufe (0·010000% — 0·000100% = 10^{-6} — 10^{-8} Gamma je Zelle) aufscheinende Infiltrationsgröße etwa infolge Inaktivierung durch Komplexbildner oder Antagonisten ihrer „availability" beraubt werden könnte (Biedermann u. Müller, 1931). Dieser Auffassung möchte ich nicht beipflichten, sondern vielmehr die Meinung vertreten (Reckendorfer, 1947), daß die intrazellulären Depots beispielsweise an fungiziden Zellgiftionen im Infiltrationsbereich von 10^{-6} — 10^{-8} Gamma je Zelle mit derselben labilen Abwandelbarkeit ihre aktivierende Abwehrbereitschaft im Blickfelde innertherapeutischer Erwägungen, bzw. einer Immunreaktion als Ausdruck aktiven Widerstandes manifestieren werden, mit der sie als Spurenelemente im nächst tieferen Bereiche auf den Lebenshaushalt der pflanzlichen Zelle entscheidenden katalytischen Einfluß nehmen und, vermutlich ohne durch komplexbildnerische oder antagonistische Inaktivierungsbestrebungen blockiert zu sein, das Spielfeld des pflanzlichen Stoffwechsels ebenso zu beherrschen scheinen wie die schier unermeßliche Weite aller synthetischen Fähigkeiten, über welche die Pflanzenzelle verfügt.

Zusammenfassung

Es wurde der Versuch unternommen, alle Zellgifte, die zur Zeit der Vegetationsperiode im Ablaufe wenig präziser pflanzenschutzlicher Bekämpfungsmaßnahmen vornehmlich an den Blättern zu Korrosionen führen können, einer kritischen Betrachtung zu unterziehen, insbesonders nach der Richtung hin, wie sie in der Ringanordnung des Chlorophyllmoleküles durch reaktionsmäßige Einflußnahme auf die komplexchemische Einordnung des mit Haupt- und Nebenvalenzen gebundenen

Magnesiumatoms den Ablauf des Assimilationsprozesses und derart die synthetische Gesamtproduktion der pflanzlichen Zelle im Blickfelde Grignardscher Umsetzungen stören könnten. Zu diesem Zwecke wurde auch ein neuer Methodengang für die Mikro-Zink-Bestimmung in der Pflanze ausgearbeitet.

Summary

It is reported on studies for clearing up the influence of pesticides to chlorophyll molecule. A new micro-method for determination of zinc in plants is descibed.

Literaturnachweis

Reckendorfer, P. (1952): Ein Beitrag zur Mikrochemie des Rauchschadens durch Fluor. Die Wanderung des Fluors im pflanzlichen Gewebe. I. Teil: Die unsichtbaren Schäden. Pflanzenschutzberichte IX., Heft 3/4, 33—55.

Reckendorfer, P. (1953): Ein Beitrag zur Mikrochemie des Rauchschadens durch Fluor. Die Wanderung des Fluors im pflanzlichen Gewebe. II. Teil: Die sichtbaren Schäden (Schluß). Pflanzenschutzberichte X., Heft 7/8, 112—124.

Noack, K. (1918): Ztschr. f. Botanik **10**, 561. (1922): Ztschr. f. Botanik **14**, 73.

Grignard (1901): Ann. de chim. et de physique (7), Bd. 24, 483.

Grignard et Tissier (1901): Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des siences Bd. 132, 835.

Karrer, P. (1948): Lehrbuch der organischen Chemie. Rascher Verlag, Zürich.

Willstätter, R. und Stoll, A. (1913): Untersuchungen über Chlorophyll. Julius Springer, Berlin.

Oddo, B. (1910): Synthesen mittels Magnesium-Pyrrol-Verbindungen. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 43, 1012.

v. Baeyer, A. (1870): Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 3, 63.

Willstätter, R. und Stoll, A. (1918): Untersuchungen über Assimilation der Kohlensäure.

Willstätter, R. und Stoll, A. (1917): Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 50, 1791.

Reckendorfer, P. (1947): Immunisierung als Folge von Schädlingsbekämpfung. Ein mikrochemischer Beitrag zur Kenntnis des eingeschwemmten Kupfers. Pflanzenschutzberichte I., Heft 5/6, 65—81.

Reckendorfer, P. (1948): Über die Wanderung des Bleies im pflanzlichen Gewebe. Die Landwirtschaft, 15/16, 234—236.

Reckendorfer, P. (1950): Der Arsenschaden. Pflanzenschutzberichte, IV., Heft 1/2, 1—10.

Fresenius-Jander (1943): Handbuch der analytischen Chemie. III. Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band IIb. Elemente der 2. Nebengruppe (Zn-Cd-Hg). Springer Verlag Berlin.

Lange, B. (1952): Kolorimetrische Analyse. Verlag Chemie, G. m. b. H., Weinheim.

Fischer, H. und Leopoldi, G. (1934): Z. anal. Chem. **97**, 385.

Feigl, F. (1929): Mikrochemie, **7**, 6.

Emich, F. (1919): Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., **43**, 10.

Klein, G. (1932): Handbuch der Pflanzenanalyse. III. Band: Organische Stoffe II. Verlag von Julius Springer, Wien.

Biedermann, W. und Müller, E. (1951): Die Inaktivierung des gelösten Kupfers (II) in Fungiziden. Phytopathologische Zeitschrift, Band 18, Heft 3, 307—338.

Referate

Schilder (F. A.): **Einführung in die Biotaxonomie (Formenkreislehre). Die Entstehung der Arten durch räumliche Sonderung.** Vlg. G. Fischer, Jena, 1952. Preis: Steif brosch. DM 13'50.

Zoologische oder botanische Systematik darf nicht als Selbstzweck betrieben werden, wenn sie im Rahmen ihrer Wissenschaft ernst genommen werden soll. Andererseits aber will sie, sobald sie diese Forderung zu erfüllen sich bemüht, nicht hochmütig abgewiesen werden, als eine Forschungsrichtung einer vergangenen Epoche, da der so Urteilende sich dadurch nur zu bald selbst den Boden unter den Füßen entzieht. Die wissenschaftliche Systematik ist auch keineswegs bei ihrer rein morphologisch-deskriptiven Tätigkeit stehen geblieben, sondern hat sich wiederholt bemüht, in Erweiterung ihres Blickfeldes und ihrer Methoden den neuzeitlichen Anforderungen gerecht zu werden. Ein solcher Versuch war auch die 1926 erschienene „Formenkreislehre" von O. Kleinschmidt, auf deren Grundlagen fußend das vorliegende Werk gewissermaßen zum 25-jährigen Jubiläum erschienen ist. Es ersetzt den in fremde Sprachen kaum übertragbaren Titel durch das international verständliche Wort „Biotaxonomie" und wendet sich nicht zuletzt an die breite Masse der „Sammler", um sie im Rahmen ihrer oft nur als Liebhaberei, doch deshalb nicht weniger eifrig und selbstlos betriebenen Tätigkeit zu zielbewußter Arbeit anzuregen. Auch dem auf dem Gebiet der angewandten Insektenkunde tätigen Fachmann insbesondere der jüngeren Generation, der sich im allgemeinen mit einer relativ geringen Anzahl von Arten, dafür aber umso gründlicher, beschäftigt, mag die Schrift viele wertvolle Hinweise bieten. Denn Biotaxonomie ist „eine Systematik ..., welche sich nicht ... einseitig auf die vergleichende Morphologie der Organismen stützt, sondern in gleicher Weise auch ihren Lebensraum ... untersucht ..." Die gedrängte Darstellung des allgemeinen Teiles mit ihrem einführenden Abschnitt über Taxonomie, dem überleitenden Kapitel über die Verbreitung der Lebewesen und dem Hauptteil über Biotaxonomie (Methoden, Ergebnisse, Nomenklatur, Klassifikation, Beziehungen zur Phylogenie) ist eine wahre Fundgrube theoretisch-zoologischen Wissens (die Pflanzenwelt konnte bisher leider nur anhangsweise berücksichtigt werden), das auch der angewandten Wissenschaft nicht vorenthalten werden sollte. Der zweite Hauptabschnitt bringt eine Sammlung von Beispielen aus dem gesamten Gebiet der Zoologie und einige Kostproben aus der Botanik. Mehrere ausführliche Register beschließen dieses beachtenswerte und auch in seinem äußerem Gewande erfreuliche Buch. O. Böhm

Katalogbuch über Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungs-, Bautenschutz- und Holzschutzmittel sowie Pflanzenschutzgeräte. Ausgabe 1954. Norddeutsches Kalkkontor, Hans-A. Kleemann, Dipl.-Landwirt, Hamburg 1; 345 Seiten.

Die schier unübersehbare Zahl von Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungs-, Bautenschutz- und Holzschutzmitteln läßt den Fachspezialisten und Praktiker gerne zu einem Katalog greifen, der eine Übersicht über die für diese Zwecke vorliegenden Produkte bietet. Wenn die Zusammenstellung mit derartiger Sachkenntnis erfolgt, wie dies in dem Katalogbuch des Norddeutschen Kalkkontors geschehen ist, so stellt sie gewiß ein wertvolles Hilfsmittel für jeden dar, der sich in irgendeiner Sparte mit solchen Produkten zu beschäftigen hat.

Auf über 200 Seiten werden Saatgutbeizmittel, Unkrautbekämpfungsmittel, Mittel zur Vernichtung des Kartoffelkrautes, pilztötende Mittel,

insektentötende Mittel, kombinierte pilz- und insektentötende Mittel, Wintersprizmittel, Baumpflegemittel, Mittel für den Forst, Mittel gegen Bodenschädlinge, Spezialpräparate gegen einzelne Schädlinge, Mittel gegen Ungeziefer (Hausinsekten) und sonstige Schädlinge, Mittel gegen Nagetiere, Mittel für die Kartoffeleinlagerung, Grünfuttersilierungsmittel, Obstfrischhaltemittel, Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwuchses (Hormon-Mittel), Impfstoffe, Netz-, Haft- und Schaumbildnermittel, Frostschutzmittel, Sonnenschutzmittel, Bautenschutzmittel, Holzschutzmittel, Imprägnierungsmittel, Mittel gegen Mangelkrankheiten, Garten- und Blumendünger und Kalke zusammengestellt, wobei Hersteller, Preise und Anwendungskosten per Flächeneinheit (bzw. per 100 Liter Spritzbrühe) und der Anwendungszweck angeführt erscheinen. Ein eigenes Kapitel behandelt die Pflanzenschutzgeräte, Bodenuntersuchungsapparate und Beregnungsapparate. Ein kurzer Abschnitt gibt Aufschluß über Bedarfsmengen für Pflanzenschutzmittel bei Feldbehandlungen und Obstbaumspritzungen und über die Vor- und Nachteile des Stäube- und Spritzverfahrens. Die folgende Pflanzenschutzmittel-Mischtabelle gibt Hinweise über die Verträglichkeit der wichtigsten Pflanzenschutzmittel, während das Kapitel „Wissenswertes über Pflanzenschutzmittel für den Nichtfachmann" Begriffserklärungen und Zusammenstellungen der Eigenschaften wichtiger Pflanzenschutzmittel enthält. Ein Spritzkalender für Obst- und Weinbau, ein Verzeichnis der Krankheiten, Schädlinge und Unkräuter mit Anleitung zur Unkrautbekämpfung, eine Darstellung der Saatgutbeizverfahren, Anleitungen zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel, des Kartoffelkäfers und zum Totspritzen von Kartoffelkraut und schließlich Richtlinien für die Verwendung von Kalk als Mittel zur Wiedergesundung der Böden und zur Vorbeugung gegen Pflanzenkrankheiten schließen das inhaltsreiche Büchlein, dessen Benützung durch ein ausführliches Inhaltsverzeichnis und Sachregister erleichtert wird. F. Beran

Lindhardt (K.): **Kartoffelålens forekomst i Danmark.** Fortsatte undersogelser i 1952. (Weitere, im Jahre 1952 durchgeführte Untersuchungen über das Vorkommen des Kartoffelälchens in Dänemark). Tidskr. Planteavl **57**, 1954, 701.

Von insgesamt 17.602 Bodenproben, die auf durch Saatkartoffel bepflanzten Flächen entnommen wurden, waren nur 29, das sind rund 0·2 Prozent, befallen. Im Verlaufe dieser Untersuchungsperiode wurden erstmalig auch Proben, insgesamt 6.614, von nicht zur Saatgutgewinnung bestellten Kartoffelbeeten und -feldern gezogen. Von 13 so untersuchten Gemeinden waren vier leicht und eine schwer verseucht. O. Böhm

Fenili (G. A.): **Nuovo contributo alla conoscenza della biologia della mosca delle ciliege (Rhagoletis cerasi L.) ed ai mezzi di lotta contro di essa.** (Ein neuer Beitrag zur Biologie und Bekämpfung der Kirschfruchtfliege.) Redia **36**, 1951, 267—275.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen, die über die Lebensweise und die Bekämpfung von Rhagoletis cerasi L. auf Kirschen in Pisa durchgeführt wurden, konnte festgestellt werden, daß die Imagines aus den in Zuchtkäfigen überwinternden Puppen zwischen dem 9. Mai und 14. Juni schlüpften. Die Flugmaxima lagen am 11., 20., 21. und 25. Mai. Zur Bekämpfung wurde ein Parathionpräparat mit 5prozentigem Wirkstoffgehalt eingesetzt. Die erste Spritzung erfolgte mit 0·25 Prozent am 24. Mai, die zweite und dritte Behandlung mit 0·3 Prozent am 7. beziehungsweise 15. Juni. Der Prozentsatz befallener Früchte an behandelten Bäumen betrug am 12. Juni 18·6 Prozent gegenüber unbehandelt 75·6 Prozent, am 23. Juni 24·8 Prozent unbehandelt 83·1 Prozent,

am 3. Juli 13·4 Prozent gegenüber unbehandelt 88·9 Prozent. Auch die stark auftretende Kirschblattwespe (Caliroa limacina Retz.) wurde gleichzeitig bekämpft. H. Böhm

Lekiè (M.): **Štetne Vrste iz roda Hoplocampa koje se kod nas Javljaju** (Schädliche Hoplocampa-Arten in Jugoslawien). (Serbisch mit englischer Zusammenfassung.) — Plant Protection **18**, 1953, 18—48.

In Jugoslawien werden alljährlich schwere Verluste durch Sägewespen an Obstbäumen verursacht. An Pflaumen und Zwetschken schädigen die beiden Arten Hoplocampa minuta Christ. und Hoplocampa flava L. Außerdem tritt Hoplocampa rutilicornis Klug. mehr oder weniger häufig in Erscheinung. In Gegenden, die reich mit Schlehenhecken oder Wäldern durchsetzt sind, kann sie sich sogar zu einem Hauptschädling entwickeln. Apfelbäume werden von Hoplocampa testudinea Klug. und Birnenbäume von Hoplocampa brevis Klug. sehr stark heimgesucht. Die Lebensweise der genannten Arten wird besprochen. Die Bodenverhältnisse sowie die Bepflanzung des Bodens beeinflussen die Verpuppungs- und Schlüpftermine wesentlich, ebenso konnte dies bei Bearbeitung des Bodens festgestellt werden. Bei Bekämpfungsversuchen haben sich die Parathionpräparate am besten bewährt.

H. Böhm

Todoroviè (S.): **The Campaign against the Fall Webworm in the P. R. of Serbia in 1952. (Die Bekämpfungsaktion des Weißen Bärenspinners in Serbien.)** Serbisch mit englischer Zusammenfassung. Plant Protection **16—17**, 1953, 81—107.

Im Jahre 1951 und 1952 wurden in Jugoslawien auf Grund gesetzlicher Verordnungen Großbekämpfungsaktionen gegen den Weißen Bärenspinner, Hyphantria cunea, durchgeführt. Neben den mechanischen Maßnahmen, dem Vernichten der Gespinste kamen auch chemische Bekämpfungsmittel zum Einsatz. Es wurden in großem Maßstabe Motorgeräte verwendet und wenn das Gelände geeignet war auch Flugzeuge. Im Jahre 1951 waren 100 Motorgeräte und 5 Flugzeuge eingesetzt und 277 Tonnen Spritz- und Stäubemittel verbraucht. Die Bekämpfungskosten beliefen sich 1951 auf 65 Millionen Dinar, im Jahre 1952 auf 50 Millionen Dinar. H. Böhm

Bauckmann (M.): **Beiträge zur Bestimmung des Apfelwicklerfluges.** Kühn-Archiv, **67**, 1953, 287—290.

Um den Apfelwickler erfolgreich zu bekämpfen, ist es notwendig die Spritzung termingerecht durchzuführen. Dies ist jedoch nur durch genaue Beobachtung des Apfelwicklerfluges möglich, da eine Spritzung, die in Anlehnung an den Vegetationsverlauf durchgeführt wird nicht immer zum Ziel führt. Auch die Beobachtungen mit Hilfe von Fanggläsern sind nicht zuverlässig. Seit 1949 wird von der Verfasserin, ein von Prof. Friedrich entwickeltes Apfelwickler-Kontrollgerät mit gutem Erfolg für die Beobachtung des Falterfluges verwendet. Es ist dies eine, im Inneren mit Wellpapperingen ausgestattete und mit einem Gazedeckel verschlossene Kiste, die im Obstgarten aufgestellt wird und in die laufend madige Früchte eingeworfen werden. Sobald die Raupen die Frucht verlassen, spinnen sie sich in der Wellpappe ein und die Falter erscheinen im Mai/Juni des folgenden Jahres. Verfasserin hat nun versucht den Apfelwickler durch Licht anzulocken, um den Nachweis zu erbringen, daß der Flugverlauf im Freien mit demjenigen im Kontrollkasten zeitlich übereinstimmt. Für diese Zwecke wurde eine Thelta-Höhensonne verwendet, die auf einem 70 cm über dem Erdboden befindlichen Sockel, 5 Meter vor einem Apfelspindelquartier aufgestellt worden war. Der Lichtstrahl wurde parallel zu den Baumreihen

gerichtet, sodaß die ganze Breitseite der Bäume angeleuchtet war. Vor der Höhensonne wurde ein mit PCU-Gaze (2 mm Maschenweite) bespannter Schirm von 1·20 m im Quadrat aufgestellt, damit die Falter nicht in den Spiegel der Höhensonne flogen. Die Apfelwickler fliegen den Gazeschirm an und bleiben nach kurzer Zeit des Umherflatterns, richtig sitzen und können leicht durch Überstülpen eines Fanggläschens abgefangen werden. So konnte allabendlich die Zahl der angeflogenen Falter ermittelt werden. Ferner wurde festgestellt, daß der Flug der Wickler ohne Rücksicht auf die Dämmerung, zu einer ganz bestimmten Tageszeit einsetzt. In der ersten Flugperiode, die vom 18. Mai bis 12. Juli andauerte, war dies täglich zwischen 21.20 Uhr und 21.40 Uhr. Die zweite Wicklergeneration, die ab 23. Juli flog, setzte mit dem Flug fast pünktlich auf die Minute zwischen 20.40 Uhr und 20.50 Uhr ein. Die Flugmaxima lagen gegen 22 Uhr und ungefähr um 24 Uhr hörte der Flug völlig auf. Die größte Flugfreudigkeit zeigten die Falter bei einer Temperatur über 20 Grad; bei Regen war nur schwacher Flug zu beobachten. Diese Untersuchungen zeigten, daß der Flugverlauf in der Fangkiste und der im Freiland beobachtete weitgehend übereinstimmt.

H. Böhm

Orth (H.) und Bremer (H.): **Zur Bekämpfung der „Bohnenfliege".** Anz. Schädlingskde. **27,** 1954, 87.

Befallsunterschiede durch Chortophila cilicrura Rond. bei Einzelauslage der Bohnen gegenüber Auslage in Stufen zu 5 bis 6 Samen wurden nicht beobachtet. Bei witterungsbedingt relativ schlechtem Aufgang ergab ein quecksilberhältiges Lindane-Beizmittel den besten Bekämpfungserfolg. Zwischen diesem und der unbehandelten Kontrolle rangierten ein Lindane-Saatpudermittel, ein Drillmittel, ein Streumittel (Reihenbehandlung) und eine Emulsion (Spritzung der Reihen in 0·1prozentiger Konzentration) auf gleicher Wirkstoffbasis. Dem Quecksilbergehalt des Beizmittels wird desinfizierende Wirkung und damit vor allem eine aufgangsfördernde Rolle zugeschrieben. O. Böhm

Barker (J. S.) und Tauber (O. E.): **Fecundity of the Pea Aphid on Garden Pea under Various Combinations of Light, Moisture, and Nutrients. (Die Fruchtbarkeit der Erbsenblattlaus an Gartenerbsen bei verschieden starker Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit und bei unterschiedlicher Ernährung.)** J. econ. Ent. **47,** 1954, 113.

Stark sukkulente Pflanzen, wie sie in wenig Licht und hoher Feuchtigkeit entstehen, sind für die Entwicklung von Jungläusen ungünstig. Bei Pflanzen, die bei guter Beleuchtung und geringer Feuchtigkeit kultiviert werden, nimmt die Fruchtbarkeit von Macrosiphum pisi mit zunehmendem Stickstoffgehalt der Pflanzen ab. Die Pflanzenschäden selbst verhalten sich gleichsinnig. An Stickstoff reiche Pflanzen ertrugen daher stärkeren Läusebesatz. O. Böhm

Dicker (G. H. L.): **Some Notes on the Biology of the Apple Sawfly, Hoplocampa testudinea (Klug.) (Einige Beobachtungen über die Lebensweise der Apfelsägewespe.)** J. hort. Sci. 28 no. 4 pp. 238—245. 1953. Ref. nach RAE Vol. **42,** 1954, 129—130.

Auf Grund von biologischen Untersuchungen, die in den Jahren 1947 bis 1951 durchgeführt wurden, konnte festgestellt werden, daß die Apfelsägewespe (Hoplocampa testudinea Klug) in Kent bald nach Beginn der Apfelblüte zu fliegen beginnt und der Hauptflug mit der Vollblüte zusammen fällt. Es konnte jedoch keine Wespe vor dem Öffnen der Blüten oder nach Blütenblätterfall an den Bäumen vorgefunden werden. Ungefähr 30 Prozent der gesammelten Wespen waren Männchen. Die Eier werden, meist einzeln, in den Blütenboden gelegt. Mit der

Eiablage wird sofort bei Erscheinen der ersten Wespen begonnen und sie steigt sehr rasch bis zur Vollblüte an. Im Laboratorium wurden von je einem Weibchen 5—103 Eier abgelegt, durchschnittlich jedoch 32. Das Schlüpfen der Larven beginnt 4—5 Tage nach der Eiablage, ungefähr nachdem 80 Prozent der Blütenblätter abgefallen sind. Die Larven bohren sich bald nach dem Schlüpfen in die Frucht ein. Nach 4 Wochen sind sie erwachsen und überwintern in einem Kokon im Boden als Vorpuppe. Die Verpuppung erfolgt erst im Frühjahr, 3—4 Wochen vor dem Schlüpfen der Wespen. Im Insektarium brachten 40 Prozent der Larven 2 Winter im Vorpuppenstadium zu. H. Böhm

Pašek (V.): **Pterocomma tremulae CB. 1940 — ein neuer Schädling der kanadischen Pappel.** Arb. forstl. Forsch. Anst. CSR **5**, 1954, 160 (dtsche. Zsmfssg.).

Es wird auf Unterschiede zwischen der Originaldiagnose Börners und dem vom Autor an Zitterpappeln und an der kanadischen Pappel angetroffenen Material hingewiesen und werden auch die Differentiale zur nächstverwandten P. populeum (Kalt.) aufgezeigt. P. tremulae saugt in Kolonien an der Basis der zwei- bis dreijährigen Triebe und verursacht Kambiumnekrosen, in deren Folge die betroffenen Äste absterben. Präventivmaßnahmen können infolge der ungeklärten Bionomie des Schädlings noch nicht ergriffen werden, sodaß bis jetzt nur Direktbehandlungen mit Berührungsgiften bei Gradationen empfohlen werden. O. Böhm

Kirchner (H.-A.): **Eine Schnellmethode zur Untersuchung von Bodenproben auf den Besatz mit Kartoffelnematodenzysten.** Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Berlin) **8**, 1954, 81.

Die Bodenuntersuchung auf Nematodenzystenbesatz wird mit der chemischen Bodenuntersuchung gekoppelt. Dabei stehen für die Nematodenuntersuchung zirka 60 bis 70 ccm aufbereiteten Bodens zur Verfügung. Die Aufschwemmung der Zysten erfolgt in einem innen rauh mattierten Glastrichter mit fast rechtwinkelig abgebogenem Abflußrohr, der den Vorteil bietet, die Zysten nicht mehr aus dem Wasser aussuchen zu müssen, sondern deren leichte Abnahme von der angerauhten Trichterwand gestattet. Weitere Einzelheiten mögen der Originalarbeit entnommen werden. O. Böhm

Orth (H.): **Zur Bekämpfung der Möhrenfliege (Psila rosae F.) mit Lindan-Präparaten.** Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) **6**, 1954, 90.

Es werden Versuche zur Ermittlung der wirksamsten Anwendungsweise beschrieben. Der Befall rangierte in folgender Reihenfolge von stark bis schwach: Unbehandelte Kontrolle — Saatgut mit Drillmittel 5 : 1 gemischt und sofort ausgesät — Spritzung in 0·1%iger Konzentration — Drillmittel 2·5 : 1 — Streuen (10 g/qm) und Spritzen (0·1%ig, 100 ccm/qm) — Drillmittel 5 : 1 und Streumittel (10 g/qm) an die jungen Pflanzen herangebracht. Geschmacksbeeinträchtigungen wurden nicht beobachtet. O. Böhm

Buhl (C.): **Die Überwinterung der Kohlblattlaus (Brevicoryne brassicae L.) in dem Kohlanbaugebiet an der Westküste Schleswig-Holsteins.** Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) **6**, 1954, 86.

Die Wintereier werden im Beobachtungsgebiet ausschließlich an kultivierten Kohlgewächsen abgelegt und zwar hauptsächlich auf die Blätter, insbesondere an die Blattunterseiten. Eine Überwinterung als Larve oder Imago konnte nicht beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Kulturmaßnahmen ist somit eine weitgehende

Beschränkung der Überwinterungsmöglichkeiten auf Samenträger gegeben. Daher könnte eine in einem bestimmten Gebiet geschlossen durchgeführte chemische Bekämpfung vor dem Ausschlüpfen im Frühjahr mit einem innertherapeutisch wirksamen Präparat erfolgreich sein, wenn man es nicht vorziehen will, den Samenbau vom Konsumkohlanbau räumlich zu trennen. O. Böhm

Knowlton (G. F.): **A New Black Raspberry Aphid. (Eine neue Blattlaus der schwarzen Himbeere).** — Canad Ent. **86**, 1954, 235.

Amphorophora rubitoxica n. sp. erzeugt an Rubus occidentalis ein anderes Schadensbild als A. rubi (Kalt.). Es werden die geflügelten und ungeflügelten Virginogenien, von Rubus vitifolius gesammelt, beschrieben und werden die wesentlichen Differentiale zu A. tigwatensa Hottes, A. rubi, A. agathonica Hottes, A. utahensia K.-A. und A. rubicumberlandi K.-A. aufgezeigt. O. Böhm

Way (M. J.): **The Effect of Body Weight on the Resistance to Insecticides of the Last-Instar Larva of Diataraxia oleracea L., the Tomato Moth. (Der Einfluß des Körpergewichts auf die Insektizid-Resistenz des letzten Larvenstadiums von Diataraxia oleracea L.)** The Annals of appl. Biology, **41**, No. 1, S. 77—87.

Die Widerstandsfähigkeit des letzten Larvenstadiums von Diataraxia oleracea L., das 10 Tage beansprucht, steigt gegenüber DDT und Gamma-Hexa progressiv bis zum 5.—6. Tag, um dann rasch abzufallen, als Folge der Einstellung der Nahrungsaufnahme vor der Verpuppung. Bei Verdoppelung des Larvengewichtes stieg der LD_{50}-Wert für DDT auf etwa das Elffache bei Magengiftwirkung und auf das Zwölffache bei Kontaktgiftwirkung. Der LD_{50}-Wert für Parathion als Magengift steigt hingegen linear mit dem Körpergewicht des Versuchsobjektes. Es wird damit gezeigt, daß der Körpergewichts-Faktor bei Verwendung von Larven als Versuchsobjekte demnach eine ausschlaggebende Rolle spielt. Weiters schließt der Verfasser aus den Versuchsergebnissen, daß bei Bekämpfung von Lepidopteren-Larven in der Praxis DDT und Gamma verhältnismäßig schlechte Wirkung gegen späte Larvenstadien ergeben. F. Beran

Mallach (N.): **Freilandbeobachtungen über die Auswirkung der Maikäferbekämpfung mit Hexa-Präparaten auf die Vogelwelt im Gebiet Greifenberg (Kreis Landsberg a. Lech) 1954.** Pflanzenschutz (München), **6**, 1954, 87—90.

Es wird über Beobachtungen berichtet, die anläßlich einer Großbekämpfung des Maikäfers hinsichtlich der Auswirkungen der Anwendung von Hexa-Präparaten auf die Vogelwelt gemacht werden konnten. Es zeigte sich, daß weder eine direkte noch eine indirekte Schädigung oder Gefährdung der Vogelwelt durch die Hexapräparate erfolgte. F. Beran

Bollow (H.): **Neue Arbeiten zum Problem Pflanzenschutz und Vogelschutz.** Pflanzenschutz (München), **6**, 1954, 79—82.

Verfasser gibt eine Übersicht über die vorliegenden Beobachtungen zum Problem der Auswirkungen chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen auf die Vogelwelt. Przygodda berichtete über Versuche der Wirkung von E 605 f auf verschiedene Vögel. Die Versuche zeigten, daß das Produkt in den üblichen Anwendungskonzentrationen keine besondere Gefährdung mit sich bringt, es muß jedoch bei Spritzungen bei kühler Witterung insofern Vorsicht beobachtet werden, als schon die Spritzflüssigkeit an sich (auch reines Wasser) eine Abkühlung noch nackter Jungvögel mit sich bringt, wenn die Nester direkt oder durch ab-

tropfende Flüssigkeit getroffen werden. Wird E 605 jedoch in doppelter Dosierung, wie sie bei der Bekämpfung von San José-Schildlaus erforderlich ist, angewendet, so ist mit Vogelverlusten zu rechnen.

Hans Löhrl berichtete ebenfalls über seine Beobachtungen und Erfahrungen und kommt zu dem Schluß, daß keine Anzeichen vorliegen, wonach durch Anwendung chemischer Mittel im Obstbau der Vogelbestand wesentlich vermindert wurde.

G. Bodenstein berichtete über die Anwendung verschiedenster Pflanzenschutzmittel zur Behandlung von Nistkästen und der verschiedenen Außenparasiten der Vögel. Die Behandlung der Nistkästen mit den üblichen synthetischen Insektiziden bringt keine Gefahren für die Bewohner, während eine direkte Behandlung von Nestern, Gelegen und Jungvögeln wegen der damit verbundenen Gefahren für die Vögel nicht zu empfehlen ist.

Schließlich wird noch Herbert Bruns, Würzburg, zitiert, der sich gegen die Annahme wendet, wonach der Rückgang der Meisen auf die zunehmende Verwendung von Pflanzenschutzmitteln zurückzuführen ist.

F. Beran

Böning (K.): **Die Verwendung von chemischen Mitteln zur Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft.** Pflanzenschutz, **6,** Nummer 7, 1954.

Verfasser setzt sich mit den Einwendungen, die immer wieder von unsachverständigen Laien gegen die chemischen Pflanzenschutzmethoden erhoben werden, auseinander. Vor allem wendet er sich gegen die Auffassung, daß zwischen der biologischen und chemischen Richtung des Pflanzenschutzes ein Gegensatz besteht, bzw. daß der offizielle Pflanzenschutz nur die letztere Richtung verfolgt und weist darauf hin, daß sich der wissenschaftliche Pflanzenschutz beider Wege bedient und daß die biologischen Verfahren unter Umständen ebenso bedenklich und gefährlich sein können, wie die planlose Anwendung chemischer Mittel.

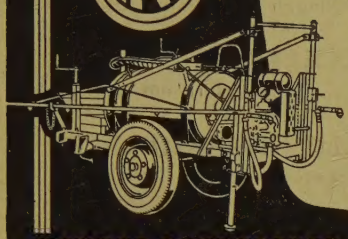
Es ist unzutreffend, daß immer stärkere Gifte im Pflanzenschutz Verwendung finden; an Stelle der hochgiftigen Arsenmittel sind heute weitgehend die für Menschen harmlosen chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie DDT und Lindan, getreten. Selbst die giftigen Phosphorsäureestermittel sind in den Gebrauchskonzentrationen wesentlich weniger gefährlich als die früher verwendeten Arsen- oder Nikotinmittel. Auch für Vögel sind die heute verwendeten Pflanzenschutzmittel in den praktisch gebräuchlichen Dosierungen unschädlich. Der wissenschaftliche Pflanzenschutz vertritt keineswegs die ausschließliche Anwendung chemischer Schädlingsbekämpfungsmethoden. Die pflanzenhygienischen Kulturmaßnahmen nehmen im Rahmen des Pflanzenschutzes einen breiten Raum ein, wie auch die biologischen Verfahren Beachtung finden. Systematischer Vogelschutz ist ebenso wie die Förderung der Nützlinge ein Bestandteil des modernen Pflanzenschutzes. Auf chemische Bekämpfungsverfahren können wir allerdings nicht verzichten und sie werden wahrscheinlich auch in Zukunft ihre Bedeutung behalten.

F. Beran

Eigentümer, Verleger und Herausgeber: Bundesanstalt für Pflanzenschutz, verantwortlicher Redakteur: Dr. Ferdinand Beran, beide Wien 2., Trunnerstraße 5. Druck: Raiffeisendruckerei, Wien 18., Theresiengasse 58

Rosenbauer

SEIT 1866



UNIVERSAL-PFLANZENSCHUTZ-MOTORSPRITZE „DK 202"

15 oder 30 l min, 30 atü

zur UNKRAUTBEKÄMPFUNG
gegen KARTOFFELKÄFER
und RÜBENSCHÄDLINGE
im FELDBAU und zur
SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG
im OBSTBAU

GEPRÜFT UND FÜR GUT BEFUNDEN VON DER BUNDESANSTALT FÜR PFLANZENSCHUTZ, WIEN, UND DER BUNDESVERSUCHSANSTALT WIESELBURG

KONRAD ROSENBAUER • LINZ

SHELL - PFLANZENSCHUTZMITTEL

ARKOTINE DB

zur Bekämpfung von Feldbauschädlingen (Kartoffelkäfer u. a.
Amtl. Pfl. Reg. Nr. 302

ARKOTINE B

zur Bekämpfung von Obst-, Gemüse- und Feldbauschädlingen (Blattläuse, Sägewespen, Rüsselkäfer im Rübenbau, Erdflöhe u. a.)
Amtl. Pfl. Reg. Nr. 303

MITEX 13

zur Bekämpfung von Speicherschädlingen (Kornkäfer, Bohnenkäfer u. a.)
Amtl. Pfl. Reg. Nr. 279

SHELLESTOL

(Netzmittel, Zusatz zu Sommerspritzmitteln)
Amtl. Pfl. Reg. Nr. 143

ALDRIN- u. DIELDRIN-PRODUKTE

in Vorbereitung

SHELL

SHELL AUSTRIA
AKTIENGESELLSCHAFT
Wien I., Schubertring 14, Tel. R 22-5-60